

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE
MATERIAIS – PPGEM**

CLAUDIA JOANITA SANTOS

**APLICAÇÃO DA POLIANILINA CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE ZINCO EM
REVESTIMENTOS DE CARROCERIAS AUTOMOTIVAS**

CURITIBA

2017

CLAUDIA JOANITA SANTOS

**APLICAÇÃO DA POLIANILINA CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE ZINCO EM
REVESTIMENTOS DE CARROCERIAS AUTOMOTIVAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges.

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz.

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S237a
2017

Santos, Cláudia Joanita

Aplicação de polianilina contendo nanopartículas de zinco em revestimentos de carrocerias automotivas / Cláudia Joanita Santos -- Curitiba, PR : 2017.
88 f. : il. color. ; 30 cm.

Texto Português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2017.

Bibliografia: f. 82-88.

1. Indústria automobilística. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Corrosão e anticorrosivos. 4. Tintas – Aplicações industriais. 5. Revestimentos – Aplicações industriais. 6. Superfícies (Tecnologia). 7. Engenharia mecânica – Dissertações. I. Borges, Paulo César, orient. II. Cruz, Carlos Marcus Gomes da Silva. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 23. – 620.1

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 315

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Aplicação da Polianilina Contendo Nanopartículas de Zinco em Revestimentos de Carrocerias Automotivas**, defendida em sessão pública pela Candidata **Claudia Joanita Santos**, no dia 07 de dezembro de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz - presidente - UTFPR

Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva - UTFPR

Prof^a. Dr^a. Regina Maria Queiroz de Mello - UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, ____ de _____ de 20__.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

AGRADECIMENTOS

Início agradecendo à Deus por tudo, da forma mais abrangente que a palavra tudo possa significar!

Ao professor orientador Paulo César Borges por compartilhar seus conhecimentos, pela paciência e empatia de sempre. Mas principalmente, pelo apoio e suporte durante momentos críticos pessoais e profissionais deste período de mestrado.

Ao professor co-orientador Carlos M. G. da S. Cruz pelos imensuráveis ensinamentos, parceria, comprometimento e acessibilidade e pelas orientações em dias de férias, feriados e finais de semana!

À empresa na qual parte dos ensaios deste trabalho foram realizados, à UTFPR pela estrutura, em especial ao laboratório do departamento de química no qual os ensaios de corrosão eletroquímica foram realizados.

Aos professores que compuseram as bancas da qualificação e defesa, Professores Doutores Regina Mello e Carlos Henrique da Silva.

Agradeço aos meus pais e meu marido pelo apoio incondicional. Apesar de não estar mais conosco, agradeço em especial ao meu pai, o maior incentivador e entusiasta dos meus estudos.

Aos meus amigos da vida, Letícia e Marcus Bohn, à minha amiga de estudo Kassia Escher, às minhas amigas do coração Cris, Naiara e Daniele e aos meus amigos de trabalho Rosa, Edilson, Dirlei, Thaize, Suelem, Ninna, Otto, Daniel e Mathias.

Por fim, agradeço imensamente a todos que colaboraram e participaram de alguma forma dessa realização.

SANTOS, J. C. **Aplicação da Polianilina contendo Nanopartículas De Zinco em Revestimentos de Carrocerias Automotivas**, 2017, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 76 p.

RESUMO

A proteção contra corrosão na indústria automotiva é um problema de alto impacto econômico. Além de características anticorrosivas, os revestimentos utilizados nas indústrias automotivas precisam apresentar boa aparência e resistência física. Os revestimentos multicamadas normalmente utilizados em indústrias automotivas são compostos por *e-coat*, *primer*, base e verniz, sendo que o *primer* pode ser utilizado como um substituto do *e-coat* em processos de retoque ou retrabalho. Sob outra perspectiva, os polímeros condutores têm sido amplamente estudados como um revestimento anticorrosivo e o compósito de Polianilina-Melamina-Zinco (PZn) apresentou resultados promissores em relação à corrosão. Então, este estudo analisou a aplicação da PZn incorporado em revestimento multicamada utilizado na indústria automotiva, substituindo o *primer* comercial em processo de retrabalho. Adicionalmente, os resultados de PZn foram comparados com os *primers* utilizados atualmente (FLASH e GLASURIT). Para a caracterização dos materiais, realizaram-se ensaios de MEV e EDS para o substrato e espessura de camada nos conjuntos pintados. Para a determinação de características visuais, foram feitas medições de cor, brilho e aspecto. Para corrosão, realizaram-se ensaios eletroquímicos (OCP e Tafel) e ensaio cíclico. Por fim, para resistência física foram analisados os ensaios de umidade, flexibilidade e aderência: corte cruzado, jato d'água, impacto pontual e batida de pedra. Os resultados dos ensaios de aspecto visual foram similares para todos os conjuntos pintados. Para corrosão, os ensaios eletroquímicos apresentaram resultados similares ao ensaio químico de corrosão cíclica, nos quais os conjuntos CJ_PANI e CJ_FLASH mostraram-se semelhantes e o CJ_GLASURIT obteve melhores resultados, sendo este o conjunto mais resistente. Os ensaios de resistência física podem ser divididos em secos e úmidos. Os ensaios realizados a seco tiveram resultados similares entre todos os conjuntos pintados, porém, nos úmidos o conjunto CJ_PANI apresentou-se susceptível à defeitos. Sendo assim, concluiu-se que o compósito de PZn apresentou bons resultados em relação às características visuais, ensaios eletroquímicos de corrosão e ensaios físicos a seco, quando utilizado em sistemas de pintura multicamadas de indústrias automotivas. Contudo, a PZn apresentou-se suscetível à defeitos em ambientes úmidos, perdendo aderência.

Palavras Chave: Compósito, Polianilina-zinco, *Primer*, Corrosão.

CLAUDIA, J. S. **Application of the Polyaniline with Nanoparticles of Zinc in the Automotive Bodies Coatings**, 2017, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 76 p.

ABSTRACT

The protection against corrosion in the automotive industry is a high impact problem on the economic view. Besides of an antirust characteristic, the coatings used in the automotive industries needs to have a good appearance and physical resistance. The multilayer coatings used normally are compound of e-coat, primer, base and clear coat, where the primer can also be used as an e-coat substitute in rework processes. In the other side, the conductive polymers has been widely discussed as an anti-rust coating material and the Polyaniline-zinc composite (PZn) had presented good results concerning the corrosion protection. Then, this study had applied the PZn in a multilayer coating used in the automotive industry, substituting the commercial primer in a common rework process. In addition, the PZn results were compared with the commercial primers used currently (FLASH and GLASURIT). To the material characterization, were done a MEV and EDS analysis of the substrate and were measured the coating thickness of the painted sets. To determinate the visual characteristics, were measured color, gloss and aspect. For corrosion, were performed electrochemical measurements (OCP and Tafel) and the cyclic test. Moreover, the physical resistance were evaluated with humidity, flexibility and adherence tests: cross cut, steam jet, punctual impact and stone chip. The visual aspects results were similar for all the painted sets. For corrosion, the electrochemical tests presented similar results with the chemical test done by cycle test, in which the CJ_PANI and CJ_FLASH sets had showed them equivalent and the CJ_GLASURIT had better results, being the set more resistant. The physical resistance could be divided in two types: dry and wet. The dry tests had similar results between the painted sets, but in the wet ones, the PZn set had presented susceptible for defects. In conclusion, the PZn composite had presented good results regarding visual aspects, electrochemical corrosion and dry technical tests when used in multilayer paint systems of the automotive industry. However, it presented a susceptible for defects in humidity environmental, losing adherence.

Keywords: Composite, Polyaniline-zinc, Primer, Corrosion.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	CORROSÃO	16
3.2	REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS	19
3.2.1	Revestimento Galvânico	19
3.2.2	Pintura Automotiva	21
3.2.3	Retoques e reparos dos revestimentos na indústria.....	24
3.2.4	Revestimento Anticorrosivo: <i>Primer</i>	25
3.2.5	Polímeros condutores - Polianilina	27
3.3	TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS	28
3.3.1	Resistencia à corrosão - técnicas eletroquímicas.....	29
3.3.2	Resistencia à corrosão	31
3.3.3	Caracterização de Revestimentos – técnicas não destrutivas.....	33
3.3.4	Ensaio de Resistência Física – destrutivos.....	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.2	MATERIAIS.....	45
4.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	46
4.3.1	Síntese do Compósito de PZn.....	46
4.3.2	Preparação e Pintura dos Painéis	47
4.4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	49
4.4.1	Caracterização das Amostras.....	49
4.4.2	Ensaio de Resistência à Corrosão.....	50
4.4.3	Ensaio de Resistência Física	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63

5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	63
5.1.1	Substrato – MEV e EDS	63
5.1.2	Conjuntos Pintados.....	64
5.2	ENSAIOS DE CORROSÃO	67
5.2.1	Ensaio Eletroquímicos	67
5.2.2	Ensaio de Corrosão Cíclica	69
5.3	ENSAIOS DE RESISTÊNCIA FÍSICA.....	71
5.3.1	Ensaio de Umidade	72
5.3.2	Batida de Pedra e Corte Cruzado.....	73
5.3.3	Resistência à Pressão de Jato de Água e Impacto Pontual	74
5.3.4	Flexibilidade.....	76
5.4	COMPILAMENTO DE RESULTADOS.....	77
6	CONCLUSÕES.....	78
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de Automóveis no Brasil - unidades (ANFAVEA, 2017).	17
Figura 2 - Exemplos de corrosão cosmética e perfurante	18
Figura 3 - Mecanismos de remoção de sujidades e remoção de óleo (Adaptado de STREIBERG e DÖSSEL, 2008)	22
Figura 4 - Carroceria de carro entrando em tanque de e-coat/ KTL.....	23
Figura 5 - Esquema das camadas de revestimentos aplicadas sobre a chapa de aço (BREPOHL, 2013).....	24
Figura 6 - Pistola de pintura pneumática	26
Figura 7 - Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite Ep. (WOLYNEC, 2003).	30
Figura 8 – Elementos para determinação de cor (MAST, 2016)	34
Figura 9 – Sistema CIE de medição de cor (MAST, 2016).....	35
Figura 10 – Reflexão especular e ângulo especular	37
Figura 11 – Representação da percepção do aspecto em pintura (MAST, 2016).....	38
Figura 12 - Diagrama de Blocos com metodologia utilizada no trabalho.....	44
Figura 13 - Representação das amostras (A) Substrato HDG; (B) Substrato HDG revestido com PZn; (C) Conjunto Pintado com PZn, base e verniz; (D) Conjunto Pintado com Flash primer, base e verniz e (E) Conjunto Pintado com Glasurit primer, base e verniz (Autora, 2017)	45
Figura 14 - Caracterização das Nanopartículas de Zinco no Compósito de PANI (CRUZ, 2015).....	47
Figura 15 - Fluxograma de Processamento dos Conjuntos Pintados (Autora, 2017)	48
Figura 16 - Preparação e pintura dos Painéis (Autora, 2017)	49
Figura 17 - Equipamentos de medição (A) espessura de camada por filme – μ Pelt-TS (B) Wave Scan – Byk (C) Cor – Byk. (D) espessura de camada total – Fischer..	50
Figura 18 - Célula eletroquímica utilizada – (A) Vista Superior; (B) Vista Lateral (Autora, 2017)	51

Figura 19 - Dispositivo de corte e Painel de Ensaio Eletroquímicos (Autora, 2017)	52
Figura 20 - Corrosão Cíclica – Preparação e início do ensaio (Autora, 2017)	53
Figura 21 - Corrosão Cíclica – Diagrama do Ciclo (Autora, 2017)	53
Figura 22 - Ensaio de Câmara Úmida – preparação e início do ensaio (Autora, 2017).	54
Figura 23 – Padrão para comparação – análise visual para empolamento	55
Figura 24 - Ensaio de Batida de Pedra – preparação e início do ensaio (A) Grãos Metálicos, (B) Compartimento para grãos metálicos (C) Local de fixação da amostra (Autora, 2017)	56
Figura 25 - Padrão para avaliação do ensaio de batida de Pedra (Adaptado de DIN EN ISO 20567, 2014)	57
Figura 26 – Equipamento para ensaio de Impacto Pontual e fita TESA 4657	58
Figura 27 - Ensaio de Jato Pontual (A) Padrão para cortes (B) Amostra com superfície preparada (C) Equipamento de teste – base para o painel (D) Simulação de jato sobre a amostra (Autora, 2017)	59
Figura 28 - Equipamento de Corte Cruzado (MTV-MESSTECHNIK, 2017)	60
Figura 29 - Diagrama para ensaio de corte cruzado (A) Posição da fita em relação ao corte cruzado (B) Posição antes da remoção da fita (DIN EN ISO 2409)	60
Figura 30 – Ensaio de Flexibilidade (A) Mandril Cônico (B) Metodologia de ensaio (C) simulação de rompimento do filme/ revestimento e medição da ruptura com lupa graduada (Autora, 2017)	62
Figura 31 - Imagem de MEV: Superfície HDG – Painéis de Ensaio (Autora, 2017)	63
Figura 32 – OCP: Potenciais de corrosão das amostras HDG, HDG_PZn, CJ_PANI, CJ_FLASH e CJ_GLASURIT em solução de NaCl 0,5 mol/L (Autora, 2017)	67
Figura 33 – Curva de Polarização Tafel para as amostras HDG, HDG_PZn, CJ_PANI, CJ_FLASH e CJ_GLASURIT em solução de NaCl 0,5 mol/L	68
Figura 34 - Painéis de Ensaio de Corrosão Cíclica (A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)	70
Figura 35 - Painéis de Ensaio de Corrosão Cíclica – avaliação de grau de corrosão (A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)	71
Figura 36 - Painéis de Ensaio de Umidade – Avaliação de Empolamento e Corte Cruzado (A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)	73
Figura 37 - Painéis de Ensaio de Batida de Pedra	74
Figura 38 - Painéis de Ensaio de Corte Cruzado	74

Figura 39 - Painéis de Ensaio de Impacto Pontual (Superior) e Resistência à Pressão de Jato de Água (Inferior) (A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)	75
Figura 40 - Ensaio de Flexibilidade – Zona Crítica de Análise (Autora, 2017)	76
Figura 41 - Compilamento de Resultados (Autora, 2017)	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados das análises químicas das camadas de Zinco dos aços (CAVALCANTE, 2010)	21
Tabela 2 - Dados técnicos para três tecnologias de primer (Adaptado de STREIBERG e DÖSSEL, 2008)	26
Tabela 3 – Relação de comprimentos de onda – Wave Scan (DOMENICO e HENSHAW, 2012)	39
Tabela 4 - Classificação do Ensaio de Corte Cruzado (DIN EN ISO 2409)	61
Tabela 5 - EDS – % em Peso –Painéis de Ensaio (Autora, 2017)	64
Tabela 6 - Resultados Médios de Espessuras de Camada. Métodos Total Fisher e por Filme μ Pelt (Autora, 2017)	64
Tabela 7 – Desvio Padrão de Espessuras de Camada Total com equipamento Fisher e por Filme com equipamento μ Pelt (Autora, 2017)	65
Tabela 8 - Resultados Médios de Cor e Brilho (Autora, 2017)	66
Tabela 9 - Resultados Médios de Aspecto – Casca de Laranja (Autora, 2017)	66
Tabela 10 - Resultados Médios do Ensaio de Corrosão Cíclica (Autora, 2017)	70
Tabela 11 - Resultados Médios Ensaio de Umidade (Autora, 2017)	73
Tabela 12 - Resultados Médios de Batida de Pedra (Autora, 2017)	74
Tabela 13 - Resultados Médios de Resistência à Pressão de Jato de Água e Impacto Pontual (Autora, 2017)	75
Tabela 14 - Resultados de Flexibilidade (Autora, 2017)	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NMP	n-metil-pirrolidona
PANI	Polianilina
PZn	Polianilina Melamina com partículas de Zinco
<i>Primer</i>	Tinta para preparação de superfície
<i>E-coat</i>	Pintura por eletrodeposição (eletroforéticas)
<i>Topcoat</i>	Pintura final, de acabamento.
HDG	Galvanizado por imersão a quente (<i>Hot Dip Galvanized</i>)
HDG GI	HDG sem tratamento da camada de zinco
HDG GA	HDG com tratamento da camada de zinco
EG	Galvanização Eletrolítica
NC100	Promotor de aderência Bonderite NC100
FLASH	Tinta <i>primer</i> flash da marca PPG
GLASURIT	Tinta <i>primer</i> glasurit da marca BASF
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{trs}	Potencial de transpassivação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
OCP	Potencial de Circuito Aberto (<i>Open Circuit Potential</i>)
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (<i>International Commission on Illumination</i>).

1 INTRODUÇÃO

A busca por métodos que evitem os efeitos da corrosão nos mais diversos tipos de materiais vêm direcionando inúmeros estudos acadêmicos e investimentos por parte das indústrias. Para as indústrias automotivas, as exigências dos consumidores têm se elevado, além da competição entre as concorrentes que, entre outras coisas, gira em aumento nos tempos de garantia dos produtos em relação à resistência à corrosão (Nam *et al.*, 2015; Lebozec *et al.*, 2008).

Desta forma, o uso de aços galvanizados somados a revestimentos como pinturas eletroforéticas e *primers* forma o modelo de processo comumente implementado nas indústrias (Streiberg e Dössel, 2008).

Acerca disso, os polímeros condutores também tem sido foco de trabalhos científicos, e devido aos grandes avanços compõem uma classe promissora de materiais. A principal vantagem em se utilizar polímeros condutores na proteção à corrosão metálica é a tolerância a defeitos estruturais, ou seja, descontinuidades no revestimento polimérico, além de que o recobrimento favorece a passivação de áreas expostas do metal (Trivedi, 1997; Roth e Grauper, 1993).

Estas vantagens podem ser explicadas com mecanismos pelo qual os polímeros condutores inibem a corrosão nos diferentes metais e suas ligas. Para ferro e ligas ferrosas como aço inoxidável, os polímeros condutores estabilizam o metal na região do potencial de passivação, com o crescimento de uma camada protetiva de óxidos. Em outros casos, o ânion da forma dopada do polímero pode formar sais insolúveis com o metal a partir do substrato corroído, criando uma barreira protetiva para a região danificada. E para metais ativos como o alumínio que em presença de cloretos não formam camadas passivas, a ligação galvânica entre o metal e o polímero pode estabilizar o potencial do metal em um intervalo em que a reatividade seja suprimida, prevenindo as reações catódicas (SEEGMILLER *et al.*, 2005).

O compósito de PZn (Polianilina Melamina Zinco) é promissor como revestimento anticorrosivo, tendo sido apresentado em trabalhos anteriores, como

Capítulo 1 - Introdução

Cruz (2015), Rajasekharan (2013) e Xavier (2013) onde esse compósito se apresenta como alternativa para novos desenvolvimentos e aplicações.

Neste sentido, com a consolidação da busca por revestimentos com grande eficiência anticorrosiva pelas indústrias e a capacidade apresentada pelo compósito PZn, utilizou-se o compósito como revestimento intermediário entre o substrato aço galvanizado por imersão à quente (HDG) e as tintas base e verniz utilizadas em processos de reparo em indústrias automotivas.

Então, neste trabalho e avaliou a eficiência do compósito de PZn em revestimentos da indústria automotiva, através de ensaios de corrosão, resistência física e aspectos visuais. Adicionalmente, os resultados foram comparados a *primers* comerciais utilizados para processos de retoque e reparo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o compósito de Polianilina/ Melamina/ Zinco (PZn) utilizado como *primer* em revestimentos multicamadas, comumente utilizados em pintura de carrocerias automotivas, em relação à corrosão, resistência física e aspectos visuais, e compará-lo com *primers* comerciais para retoque e reparo disponíveis no mercado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a resistência à corrosão dos conjuntos pintados com compósito de PZn através de ensaios químicos e eletroquímicos;
- Analisar os aspectos visuais dos conjuntos pintados através da determinação de espessura de camada, brilho, cor e aspecto (casca de laranja);
- Verificar as características de resistência física dos conjuntos pintados utilizando ensaios de umidade, aderência – corte cruzado, impacto, jato de água e batida de pedra e flexibilidade.
- Comparar os resultados obtidos com os conjuntos pintados com PZn e os conjuntos pintados com os *primers* comerciais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO

Nas diversas aplicações e processos industriais, as ligas metálicas estão sujeitas ao efeito simultâneo de tensões mecânicas, altas temperaturas e meios agressivos. Essas combinações de fatores tornam estes materiais susceptíveis às diversas formas de corrosão existente (GENTIL, 2003; BERTON, 2014).

Corrosão é um tipo de degradação na qual os metais estão sujeitos quando expostos a ambientes agressivos. Essa degradação é definida como a reação química ou eletroquímica entre o metal e o ambiente no qual está inserido, produzindo a deterioração do material e suas propriedades (ASM, 1992).

Para materiais metálicos o processo de corrosão, em ambientes aquosos ou outros líquidos ionicamente condutores, normalmente é eletroquímico. Esse processo de corrosão é uma reação química na qual há a transferência de elétrons de um material para outro. Os metais têm a tendência de ceder elétrons, sendo denominados de ânodos, numa reação conhecida como oxidação. As equações 1 e 2 exemplificam reações anódicas genérica e específica (ASM, 1992).



Os elétrons liberados no ânodo são transferidos para o catodo, outro material no mesmo ambiente que recebe os elétrons, numa reação conhecida como redução. Exemplos de reações catódicas são mostrados nas equações 3 e 4.



De acordo com a forma em que a corrosão se manifesta, pode-se classificá-la em dois grupos: a corrosão uniforme e a localizada.

A corrosão uniforme, também conhecida como generalizada, ocorre em uma grande parte da superfície, ocasionando perda uniforme de espessura da peça.

Já a corrosão localizada ocorre em locais preferenciais, sem grande perda de massa. Esse ataque localizado pode penetrar no interior do material, o qual além de diminuir a seção da peça no local, ainda cria uma zona de concentração de tensão. Os tipos de corrosão localizadas mais conhecidos são por pite e fresta (FURTADO,2010; ASSUMPÇÃO, 2013).

Na indústria automotiva a proteção contra a corrosão é um problema de elevado impacto econômico. Sendo assim, essas indústrias realizam esforços e investimentos no estudo de tecnologias que possam minimizar o problema de corrosão (ALVARENGA *et al.*, 2007; ALMEIDA e ELIZABETE, 2000).

De acordo com a Figura 1 nos últimos anos a produção de carros no Brasil tem sido em média de 2,5 milhões ao ano e entre os atrativos disponibilizados para venda, tem estado o período de garantia contra corrosão. Atualmente até mesmo os veículos mais populares estão agregando esta característica, indicando que a resistência e/ou garantia à corrosão em breve deve passar a ser pré-requisito e não mais um diferencial.

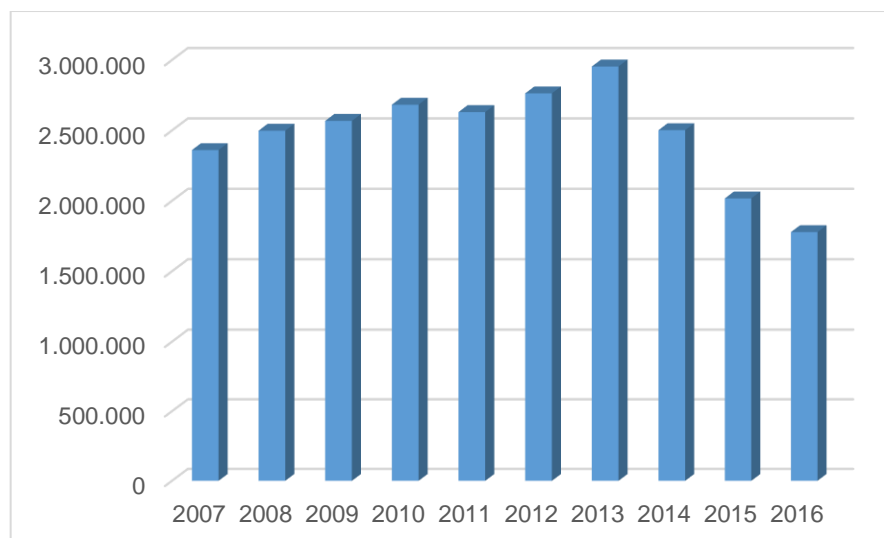


Figura 1 - Produção de Automóveis no Brasil - unidades (ANFAVEA, 2017).

A corrosão de metais pintados, particularmente as carrocerias dos automóveis, é geralmente caracterizada como corrosão cosmética, perfurante ou corrosão de borda. A corrosão de chapas de aço pintadas, que se inicia na superfície interna do painel da carroceria, penetra através da chapa e, eventualmente, surge na superfície externa como uma oxidação vermelha e é conhecida como corrosão perfurante (SAKAE e MIZUNO, 2007; MARQUES, 2008).

O termo corrosão cosmética é aplicado a um ataque que é iniciado na superfície, usualmente em regiões onde a pintura foi danificada. Embora esse tipo de corrosão possa eventualmente levar à perfuração, a principal preocupação é com a aparência. A corrosão cosmética é normalmente relacionada com a corrosão vermelha, deterioração da tinta e perfurações, ou seja, remoção da pintura devido a danos, como impactos de pedra por exemplo. A Figura 2 demonstra esquematicamente a diferença entre a corrosão perfurante e cosmética, na qual a corrosão perfurante ocorre perpendicularmente à superfície e a cosmética ocorre paralela (SAKAE e MIZUNO, 2007; MARQUES, 2008).

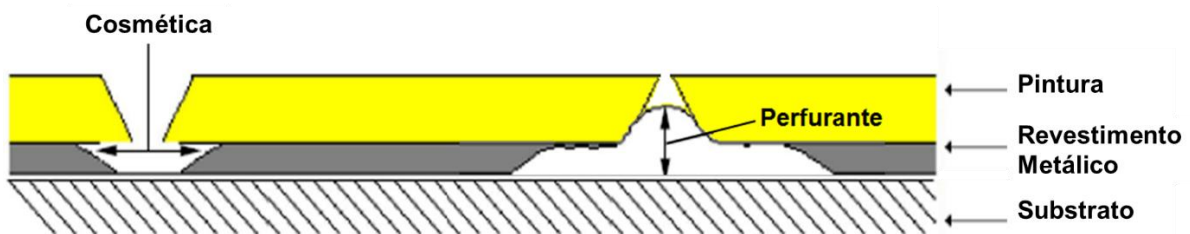


Figura 2 - Exemplos de corrosão cosmética e perfurante (Adaptado de MARQUES, 2008).

Sendo assim, a corrosão ocorre com a deterioração do revestimento e com a delaminação da película de tinta, seguido pela corrosão do substrato. E a delaminação, ou deslocamento do revestimento pode ocorrer nas diferentes interfaces do revestimento anticorrosivo, como no exemplo do conjunto pintado: aço – revestimento metálico; revestimento metálico – pré-tratamento e pré-tratamento – tinta (SAKAE e MIZUNO, 2007; MARQUES, 2008).

3.2 REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

O termo corrosão tem sido utilizado para determinar o processo de deterioração total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por um ataque químico, eletroquímico ou eletrolítico (MAINIER e LETA, 2001).

Os metais apresentam condição termodinâmica instável e tendem a mudar para a condição mais estável pela formação de óxidos e hidróxidos, sais, etc. Sendo a corrosão um processo natural e indesejável, existem diversas técnicas de proteção contra a corrosão tais como: proteção catódica, inibidores de corrosão e revestimentos (GENTIL, 2003).

Os revestimentos protetores geralmente são aplicados sobre superfícies metálicas formando uma barreira entre a superfície e o meio corrosivo. Assim, atuam primeiramente como barreira física entre o metal e a atmosfera, mas podem adicionalmente conter inibidores químicos na sua composição. Os revestimentos podem ser metálicos, orgânicos e inorgânicos e sua utilização como revestimento anticorrosivo dependerá de uma série de fatores tais como: natureza do meio corrosivo, temperatura, pressão, dureza do material, aplicabilidade e custo (GENTIL, 2003; JONES, 1991).

Nas últimas décadas os maiores avanços na proteção contra a corrosão para substratos metálicos têm sido obtidos na utilização de aços galvanizados. Esses ganhos apresentam maior importância nas indústrias automotivas devido às possibilidades de reduções de custos com os demais materiais do conjunto protetivo, e da possibilidade de reduzir espessuras de camadas das tintas. Além disso, há um ganho em relação à questão ambiental, com a melhoria do substrato também é possível alterar as tecnologias de pré-tratamento, possibilitando a eliminação de componentes largamente utilizados como o cromo (LUCKENEDER, *et al.* 2012).

Juntamente com o substrato tratado, conforme descrito acima, o revestimento mais empregado em indústrias automotivas é pintura, e esta está alicerçada em dois pontos básicos: a proteção anticorrosiva e a aparência.

3.2.1 Revestimento Galvânico

A galvanização consiste no processo de recobrimento de aços com uma camada de zinco hexagonal ou de suas ligas, principalmente de ferro-zinco. O recobrimento

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

obtido por esse processo possui boa resistência à corrosão atmosférica e por isso é amplamente empregado no revestimento de aços, representando mais da metade do consumo mundial de zinco (GENTIL, 2003; USIMINAS, 1981).

O zinco apresenta maior potencial de oxidação que o ferro. Assim, se os dois forem colocados em contato em meio eletrolítico, o zinco atua como ânodo e o ferro como cátodo. Essa característica é usada para prevenir a corrosão dos aços e nela baseia-se o método de proteção pelo uso do zinco. Se a camada de zinco se mantiver contínua, sem qualquer danificação, a mesma atua como uma barreira evitando que o oxigênio e a água entrem em contato com o aço, inibindo, assim, a sua oxidação. Caso a camada tenha qualquer descontinuidade que permita a entrada do ar atmosférico com umidade, o zinco passa a atuar como ânodo, sofrendo corrosão (GENTIL, 2003).

Além de boa resistência à corrosão, o aço galvanizado apresenta boa conformabilidade e pintabilidade. Estas propriedades variam nos produtos galvanizados de acordo com a composição química e a estrutura do revestimento de zinco (GENTIL, 2003).

O processo para aplicação de revestimento galvanizado de zinco sobre a chapa de aço pode ser realizado através dos processos de galvanização eletrolítica contínua (EG) e por imersão a quente (HDG). A galvanização EG produz chapas de aço revestidas com zinco, depositado na superfície do material por meio da eletrodeposição com a difusão de íons de zinco em solução. Já a galvanização HDG produz chapas de aço revestidas com zinco ou ligas de zinco-ferro e zinco-alumínio, obtidas pela imersão da chapa em um tanque de zinco fundente a 450°C, que adere à superfície do material. A galvanização HDG utiliza processos mais caros, com mais recursos e controles do que o EG, produzindo camadas de zinco mais espessas e uniformes, com maior aderência e resistência à abrasão (ALVARENGA *et al.*, 2007).

Existem no mercado, basicamente três tipos de revestimentos produzidos via imersão a quente:

- Comum (GI ou Z): que contém porcentagem de alumínio, em sua composição, de até 0,2%;

- Zn-Fe (GA ou Z-F): inicialmente é produzido a partir do processo do galvanizado comum, apenas se diferenciando por uma porcentagem menor de alumínio, o qual, posteriormente, na saída do tanque de zinco, sofre um recozimento para realizar uma difusão controlada entre o zinco e o ferro.

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

- Zn-Al (AZ ou AS): a única diferença, se comparada com o galvanizado comum, é a porcentagem de alumínio presente no banho, podendo variar de 5 % até 55 % de alumínio. Esses produtos possuem uma grande empregabilidade na indústria de construção civil.

As chapas revestidas são utilizadas nos mais diversos tipos de indústrias, de acordo com os requisitos de cada setor produtivo – processabilidade, qualidade e custos. Dentre as chapas revestidas mais utilizadas na indústria automotivas destacam-se o zinco – ferro (GA) e o zinco (GI) (QUEIROZ, 2007; PARANHOS, 2010; BREPOHL, 2013).

A comparação da composição química dos métodos de galvanização está descrita na Tabela 1, na qual é possível observar que a quantidade de Zinco presente na camada galvanizada é menor nos processos HDG, quando comparado ao EG, sendo que o processo HDG GA apresenta menor quantidade de Zinco.

Tabela 1 - Resultados das análises químicas das camadas de Zinco dos aços (CAVALCANTE, 2010)

Aços	Al	Fe	Zn
EG	-	-	100%
HGD GI	0,7%	0,5%	98,8%
HDG GA	0,1%	7,0%	92,9%

3.2.2 Pintura Automotiva

As tintas podem ser definidas como revestimentos de origem não metálica, sendo uma dispersão de pigmentos em uma matriz aglomerante (resina), tendo, na maioria dos casos, um solvente como auxiliar de diluição. Após ser aplicada sobre a superfície, a resina se polimeriza e/ou forma um filme aderente e com propriedades específicas. Desta forma, dificulta-se o contato da superfície com o meio, minimizando os efeitos da corrosão (GIANSARDONI *et al.*, 1995).

Os processos de pintura empregados em indústria são complexos e agregam diversas etapas, as quais atribuem características técnicas e visuais ao produto final. O processo de proteção anticorrosiva está fundamentado na preparação da chapa, no pré-tratamento, na eletroforese e no *primer* automotivo, enquanto a aparência deve estar baseada nas tintas de acabamento (esmalte e o verniz), que também devem

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

oferecer características protetoras contra o desgaste e o intemperismo (JURGETZ, 1995).

O pré-tratamento químico compreende diversas etapas que objetivam realizar a preparação do substrato para a pintura propriamente dita. As indústrias automotivas convencionalmente utilizam as etapas descritas abaixo:

- **Desengraxe:** O objetivo do processo de desengraxe é remover as contaminações da superfície da carroceria, de forma a obter superfície isenta de quebras de água. São utilizados produtos com base alcalina, aquecidos com função básica de saponificação do óleo, peptização e o emulsionamento de óleo e graxas para a limpeza da superfície. A Figura 3 demonstra os mecanismos de remoção de sujeira e óleo. Estes processos podem ser realizados por aspersão, imersão ou ambos, de acordo com o requerimento de cada produto e/ou empresa (STREIBERG e DÖSSEL, 2008; REIS, 2000).

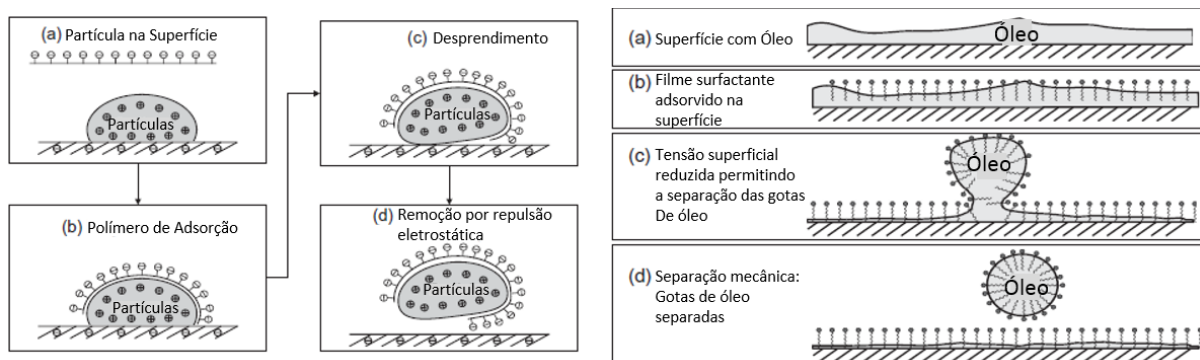


Figura 3 - Mecanismos de remoção de sujidades e remoção de óleo (Adaptado de STREIBERG e DÖSSEL, 2008)

- **Fosfatização:** com o objetivo de melhorar a aderência da tinta ao substrato e aumentar a resistência do conjunto pintado à migração subcutânea da corrosão, este é o processo pelo qual se transforma uma superfície metálica de ferro, aço, zinco e suas ligas e alumínio e suas ligas numa superfície com uma camada de fosfato metálico. Este processo pode ser realizado por aspersão ou imersão, de acordo com o requerimento de cada produto e/ou empresa. Apesar de a utilização de fosfato tricatiônico ser o processo mais utilizado, há também indústrias que utilizem processos como o fosfato de ferro e a nanotecnologia.

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

Após o pré tratamento, aplica-se pintura eletroforética, comumente denominada KTL ou *e-coat*. Trata-se de um processo semelhante à pintura por imersão simples, porém com tinta à base de água que permite a polarização. Sendo assim, a carroceria é ligada à polos negativos de retificadores, estabelecendo entre a peça e a tinta, na qual carroceria está imersa, uma diferença de potencial, de forma que os compostos orgânicos protonados sejam atraídos para o polo negativo (RANJBAR e MORADIAN, 2005). A tinta aplicada vai, continuamente, cobrindo toda a peça com base na adsorção das cargas positivas neutralizadas pelas cargas negativas da peça. Dessa forma, toda a peça fica recoberta com uma camada uniforme e aderente de tinta. A Figura 4 demonstra uma carroceria em um processo de pintura *e-coat/ KTL* (BRETT e BRETT, 1996).

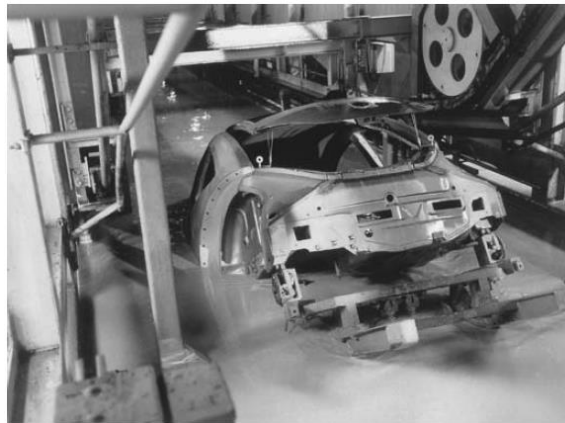


Figura 4 - Carroceria de carro entrando em tanque de *e-coat/ KTL* (STREIBERG e DÖSSEL, 2008)

Na sequência do processo eletroforético são aplicadas as camadas de tinta que irão compor o *topcoat*, ou seja, a pintura final com acabamento. Há processos que utilizem o *primer* como camada intermediária para nivelamento de superfície, e outros processos que apliquem a base e o verniz diretamente sobre o *e-coat*.

A base e o verniz têm ligação mais clara com a aparência do automóvel. A base empregará a cor e o verniz dará brilho, dureza e resistência química à superfície.

Os processos para pintura são bastante variáveis, podendo ser manuais, automáticos com robôs e convencionais ou eletrostáticos.

A Figura 5 demonstra um conjunto de pintura utilizada em indústria automotiva, no qual se apresentam o substrato galvanizado, fosfato, eletroforética/ *e-coat*, *primer*, base e verniz (BREPOHL, 2013).

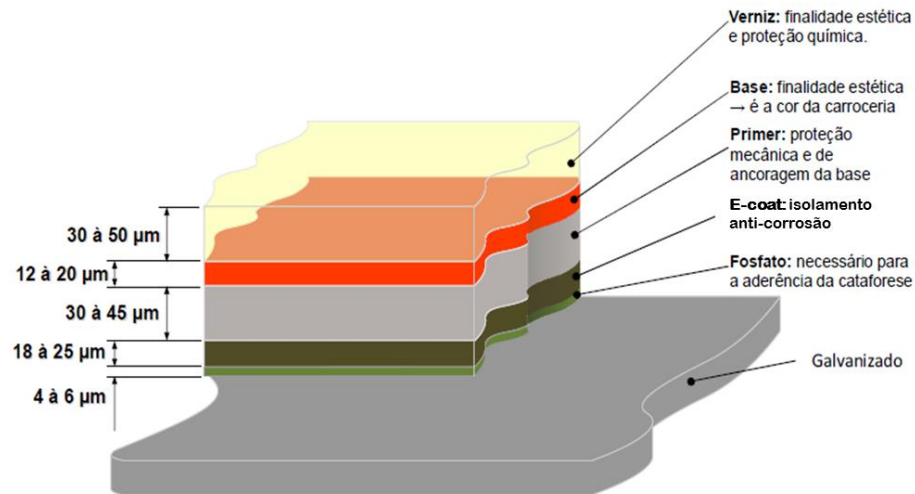


Figura 5 - Esquema das camadas de revestimentos aplicadas sobre a chapa de aço (BREPOHL, 2013)

3.2.3 Retoques e reparos dos revestimentos na indústria

De acordo com Streitberger e Dössel (2008), mais de 80% dos carros que são entregues aos clientes possuem pelo menos um reparo feito em uma das camadas de tinta que compõe o filme multicamadas da pintura final. A incapacidade de o equipamento de pintura realizar cerca de 10 m² de superfície externa do carro com cerca de quatro camadas sem nenhum tipo de defeito gera a demanda para áreas de inspeção e reparo, mesmo durante o processo produtivo. Neste contexto, os reparos envolvem lixamentos, limpezas, polimentos e em casos mais severos, pintura parcial ou repintura total do carro. Os reparos podem ser realizados em etapas intermediárias dos processos de pintura, como áreas de inspeção e reparo após o *e-coat*, *primer*, *topcoat*, ou ainda após o processo de montagem.

Após a finalização do processo de pintura, muitos dos defeitos detectados podem ser removidos por lixamento e polimento. Contudo, os defeitos remanescentes após esse procedimento devem ser solucionados com outras técnicas. A forma mais comum utilizada é o reparo pontual, onde os defeitos são removidos, a região do defeito é mascarada em torno do defeito (para proteger as demais áreas contra *oversprays*) e então aplica-se novamente o conjunto multicamadas definido pela empresa, normalmente composto por *primer*, base e verniz. Esse tipo de reparo é realizado em pequenas áreas e de forma manual. A maior parte das empresas utiliza o mesmo material da pintura principal para realizar também o reparo, contudo, nesta

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

etapa o *primer* utilizado não tem somente a função de nivelamento, mas também de proteção corrosiva, uma vez que o *e-coat* pode ter sido danificado com o lixamento. E a cura é comumente realizada utilizando equipamento com aquecimento infravermelho. (STREITBERGER e DÖSSEL, 2008).

No caso de defeitos maiores, ou no caso de grande quantidade de pequenos defeitos, os reparos são realizados através da repintura da peça inteira, ou em casos mais críticos, do carro como um todo. Nesse caso, há ainda a opção de substituir a peça defeituosa por uma nova, no caso de portas, capôs e porta malas.

As melhores fabricantes de carro conseguem atingir índice de “*no touch*” de 75%, ou seja, 75% dos carros após a pintura do *topcoat* não passam por nenhum tipo de reparo, 20% passam por reparos pontuais e 5% necessitam de repinturas totais ou parciais (STREITBERGER e DÖSSEL, 2008).

3.2.4 Revestimento Anticorrosivo: *Primer*

Os *primers* são basicamente tintas com pigmentos que possuem alta eficácia na proteção contra corrosão. Normalmente são foscas ou semifoscas, devido aos pigmentos utilizados, o que torna a película mais rugosa quando comparada às tintas de acabamento (STREIBERG e DÖSSEL, 2008; CAVALCANTE, 2010).

Em conjuntos de pintura automotiva, os *primers* têm como função nivelar e preparar a superfície para camadas subsequentes, melhorar a aderência da pintura subsequente, proteger o revestimento catódico/ *e-coat*, que apresenta excelente resistência à corrosão, porém limitada à luz da degradação – UV (STREIBERG e DÖSSEL, 2008; CAVALCANTE, 2010).

Os *primers* podem ser líquidos a base de solvente, à base de água ou ainda em pó. A Tabela 2 apresenta os dados técnicos comuns referentes às tecnologias de *primer* disponíveis no mercado.

As resinas comerciais mais comumente utilizadas são poliéster, epóxi e poliuretano. As propriedades básicas das tintas como viscosidade e reatividade, bem como dureza e elasticidade são conferidas ao material devido à escolha da resina (STREIBERG e DÖSSEL, 2008).

As resinas poliéster são amplamente utilizadas e normalmente são preparadas com base solvente. O poliuretano apresenta boa dispersão em água e por isso é mais utilizado neste tipo de tecnologia e as resinas epóxi possibilitam a criação de

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

tecnologias com propriedades mecânicas muito boas, aliadas à eficiente resistência à corrosão (STREIBERG e DÖSSEL,2008).

Tabela 2 - Dados técnicos para três tecnologias de *primer* (Adaptado de STREIBERG e DÖSSEL, 2008)

Propriedades	Unidades	Primer base solvente	Primer base água	Primer em Pó
Sólidos	%	50-65	35-45	100
VOC	g l ⁻¹	390-420	170-230	0
Densidade	g cm ³	1,1-1,3	1,1-1,3	0,5-0,7 ^a
Cura	min °C ⁻¹	20/130-165	20/130-165	20/160-190
Camada	µm	35-50	25-35	55-100
Viscosidade (20°C) ^b	mPa a 1000 s ⁻¹	60-100	60-100	Sólido
Temp. estoque	°C	5-35	5-35	5-30
Validade	Meses	6	6	12

a - Densidade aparente

b – Viscosidade mPa com taxa de cisalhamento de 1000 s⁻¹. A Taxa de cisalhamento considera diferentes estágios do líquido: sedimentação, fluxo e pulverização de aplicação.

O princípio comum de aplicação de *primers* líquidos é através da atomização das partículas no ar e a posterior transferência para o metal. Para isso, normalmente utilizam-se métodos de aplicação via *airless*, atomização pneumática, atomização pneumática com carga eletrostática e atomização centrífuga com alta rotação eletrostática. O funcionamento de um sistema de pintura é representado na Figura 6.

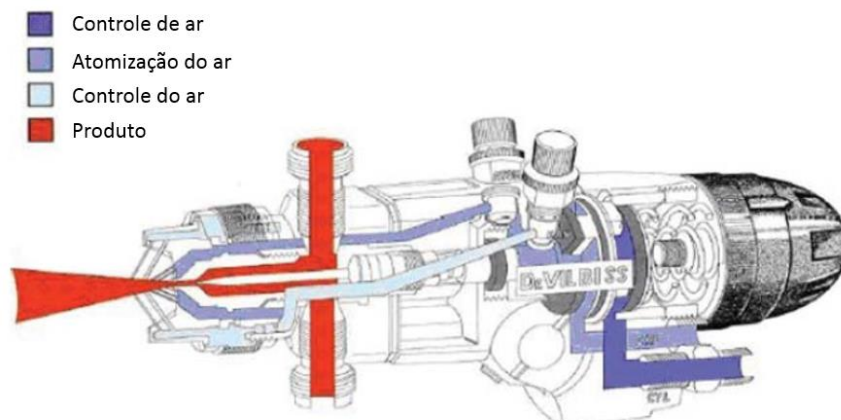


Figura 6 - Pistola de pintura pneumática (Adaptado de STREIBERG e DÖSSEL, 2008)

3.2.5 Polímeros condutores - Polianilina

Conforme descrito anteriormente, a estratégia mais comum de proteção à corrosão envolve a aplicação de um ou mais revestimentos sobre o metal. Estes revestimentos agem reduzindo a taxa de corrosão ao dificultar ou impedir o acesso de componentes essenciais (O_2 , H_2O e H^+) à superfície metálica. Eventualmente, água, oxigênio e íons do ambiente penetram no revestimento e atingem o metal.

O sistema de revestimento tipicamente utilizado sobre o substrato contém *e-coat*, *primer* e *topcoat*, os quais constituem a barreira desejada. Os componentes ativos do *primer* variam. Entretanto, os componentes mais comuns incluem metais pesados como o cromo, pois este possui um potencial de equilíbrio positivo em relação a metais, como o ferro e o alumínio, o que permite a anulação das reações catódicas, como a redução do O_2 , as quais impedem o metal a sofrer reações anódicas. A necessidade de se eliminar metais pesados de uma maneira geral, e o cromo em particular, desses sistemas de revestimentos anticorrosivos, é um interesse tanto da área ambiental como da área de saúde (TALLMAN *et al.*, 2002).

Polímeros condutores têm se mostrado como um revestimento anticorrosivo alternativo em relação aos revestimentos de compostos de cromo VI (cromatos). Assim como os cromatos, os revestimentos à base de polímeros condutores possuem um potencial de equilíbrio positivo. De uma maneira geral, os polímeros condutores apresentam-se como uma alternativa também aos *primers* convencionais. (TRIVED, 1997; ROTH e GRAUPNER, 1993).

O mecanismo pelo qual os polímeros condutores podem inibir os processos corrosivos em meios aerados, e.g. ferro e suas ligas, está ligado a promoção de dispersão de cargas e ao favorecimento da formação de óxidos passivantes. Em alguns casos, o ânion na forma dopada do polímero pode formar sais insolúveis com o metal proveniente do substrato corroído, criando uma barreira protetiva para a região danificada. E para metais ativos como o alumínio, a ligação galvânica entre o metal e o polímero pode estabilizar o potencial do metal em uma faixa onde a reatividade seja suprimida, prevenindo as reações catódicas (SEEGMILLER *et al.*, 2005).

A principal vantagem em se utilizar polímeros condutores na proteção à corrosão metálica é a tolerância a defeitos estruturais, ou seja, descontinuidades no revestimento polimérico, tais como poros, fissuras, trincas etc. Como este polímero é um condutor eletrônico, o recobrimento favorece a passivação de áreas expostas do

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

metal. Como descrito acima, o revestimento polimérico estabiliza o valor do potencial do metal na região de passivação da curva de polarização, devido à manutenção de uma camada de óxido passivante sob a superfície metálica. Existem ainda, outras vantagens em se utilizar polímeros condutores em revestimentos anticorrosivos, como o fato de possuírem baixa densidade, o que possibilita a aplicação na forma de *spray*, e o fato de possuírem estabilidade térmica e química, mesmo estando em blendas com polímeros convencionais (WESSLING, 1996; FAHLMAN *et al.*, 1997).

Dentre as várias formas de síntese da PANI, destacam-se a via química, em que ocorre a oxidação direta do monômero anilina com o uso de um oxidante químico apropriado, e a via eletroquímica, pela oxidação da anilina sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. Para essas duas vias de síntese, a reação se dá em meio ácido e o polímero é obtido na forma condutora, ou seja, no estado dopado (STEJSKAL e GILBERT, 2002; SAZOU *et al.*, 2007 *apud* XAVIER, 2013).

Há ainda diversos estudos focados nas interações entre metais com polímeros condutores e estes obtiveram resultados promissores. Entre eles, a incorporação de partículas metálicas na formação dos filmes dos polímeros foi avaliada com ouro por Kang *et al.* (1993) e Nobrega (2014) e com prata por Zhang *et al.* (1995). Mais recentemente, considerando-se os resultados prévios e conhecendo-se o potencial de corrosão do Zinco, foi desenvolvido por Cruz (2015) um compósito de Polianilina com nanopartículas de Zinco incorporadas ao revestimento, que apresentaram resultados promissores em relação à corrosão.

3.3 TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

Os revestimentos anticorrosivos são utilizados em diversas áreas, com o objetivo de aumentar a vida útil dos mais diversos materiais.

Para a indústria automotiva há um conceito de corrosão estética, à qual o revestimento anticorrosivo deve desempenhar boa resistência à corrosão e também agregar fatores estéticos ao automóvel (SUAY *et al.*, 2003).

Sendo assim, o desempenho destes revestimentos é determinado e monitorado através de diversos parâmetros, que devem em conjunto atender às necessidades e requisitos dos clientes. Entre as características mais importantes, pode-se citar a resistência à corrosão, aderência, espessura de camada, cor, brilho e aspecto.

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

Ensaio utilizados para a determinação destas características serão descritos a seguir.

3.3.1 Resistência à corrosão - técnicas eletroquímicas

O potencial de corrosão é o potencial assumido por um metal quando sofre corrosão em um meio de baixa resistência elétrica. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003; DOMINGUES, 2010 e GOMES, 2005).

A medida do potencial de corrosão pode ser obtida instantaneamente ou ao longo do tempo. O metal cujo potencial de corrosão está sendo medido assume a posição de eletrodo de trabalho. Conectam-se as extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência a um multímetro de alta impedância para medir o potencial de corrosão. No caso de medições dos potenciais ao longo do tempo, utiliza-se um registrador interligado ao multímetro (WOLYNEC, 2003 e DOMINGUES, 2010).

As curvas de polarização são obtidas quando se impõe a um metal um potencial diferente do potencial de corrosão. Quando a curva de polarização é obtida através de um potenciostato, a curva não representará somente a polarização de uma única reação, mas do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo (WOLYNEC, 2003).

Em resumo, o processo de polarização consiste em partir de um potencial inicial (E_s), variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura (v) constante até um potencial final (E_f). A curva de polarização anódica, combinada com varreduras de potenciais mais positivos para mais negativos, é utilizada para estudar a passividade dos metais e ligas em termos de potencial de passivação primário (E_{pp}), densidade de corrente crítica (i_{crit}) para passivação, potencial de pite (E_{pit}) e potencial de proteção (E_{prot}). A passivação leva à diminuição da corrente de corrosão para valores extremamente pequenos. As curvas de polarização catódicas fornecem a inclinação de Tafel catódica (β_c), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e a densidade de corrente de difusão limite (i_{lim}) para o processo de redução catódica (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005; WOLYNEC, 2003 e GOMES, 2005).

Utilizando-se como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

e determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível ou irreversível (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005; WOLYNEC, 2003 e GOMES, 2005).

3.3.1.1 Polarização Potenciodinâmica ou Potenciocinética

A técnica de medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP) ou potencial de corrosão (E_{corr}) é um método no qual o potenciostato monitora a flutuação do potencial elétrico (Volts) ao longo do tempo, sendo definido como o potencial obtido durante certo tempo de estabilização entre o metal e o meio eletrolítico, até que estes atinjam o estado estacionário. Com isso, pode-se também determinar em qual potencial se inicia o ensaio de polarização cíclica (WOLYNEC, 2003, BERTON, 2014).

A polarização potenciodinâmica ou potenciocinética é a principal técnica para a obtenção de curvas de polarização devido à grande abrangência de aplicação, entre elas, em avaliações de materiais pintados. Esta técnica prevê a varredura contínua do potencial, podendo-se iniciar pelo potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto (PAGOTTO *et al.*, 2016; KOWALSKI *et al.*, 2010; WOLYNEC, 2003).

Efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio na direção anódica, a partir de certo potencial e com uma velocidade de varredura padronizada. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, conforme Figura 7:

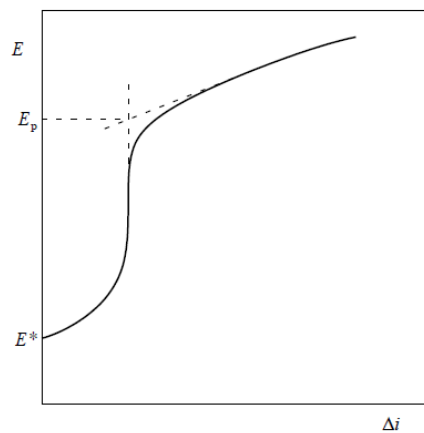


Figura 7 - Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite E_p . (WOLYNEC, 2003).

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

A técnica potenciodinâmica é frequentemente estendida para a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, pela qual, além de avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada, pode também ser determinado o potencial de repassivação, E_{rp} . Esta técnica também se aplica em soluções contendo íons cloreto e/ou brometo e segue a norma ASTM G61 (1993) (WOLYNEC, 2003).

3.3.2 Resistência à corrosão

3.3.2.1 Ensaio Acelerados de Corrosão

A resistência à corrosão é uma propriedade importante requerida para materiais utilizados na manufatura automotiva. Avaliar antecipadamente o desempenho e o comportamento de materiais metálicos é complexo, considerando-se os diferentes modos de atuação dos fatores atmosféricos e a necessidade de obter confiabilidade nos resultados e boa correlação com o mecanismo de corrosão que ocorre naturalmente em serviço. Os meios mais confiáveis para testes de desempenho neste campo, incluindo exposições móveis e estacionárias são de alto custo e demandam tempo. A alternativa é realizar testes acelerados de corrosão em tempo relativamente curto, com resultados realísticos dos materiais, similares aos obtidos com exposições naturais ao tempo/ clima (ASSIS, 2000; LEBOZEC *et al.*, 2008).

Os ensaios acelerados de corrosão são utilizados para selecionar e avaliar o desempenho de materiais, em escala laboratorial utilizando equipamentos específicos para simular condições críticas sob as quais o material em avaliação ficará exposto. Dependendo do tipo de material, aplicação final e objetivo do teste, será selecionado um ensaio ou conjunto de ensaios específicos (LEBOZEC *et al.*, 2008 e TRIDAPALLI, 2011).

Para prover bons resultados os métodos acelerados devem produzir resultados em um tempo relativamente curto, que se correlacionem com dados obtidos de exposição ao intemperismo natural e que produzam modos de degradação similares. É necessário que sejam válidos para grande variedade de materiais e condições, que sejam reproduzíveis em equipamentos de teste e que sejam de fácil execução (APPLEMAN, 1989; ASSIS, 2000).

O teste de névoa salina padrão vem sendo utilizado há décadas, contudo, sabe-se que este teste falha na reprodução do tipo de degradação e determinação do grau

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

de falha em clima natural e conseqüentemente não é recomendado para prever a durabilidade de produtos automotivos. Sendo assim, focaremos nos ensaios de umidade e cíclico (LEBOZEC *et al.*, 2008).

3.3.2.2 Ensaios cíclicos de corrosão.

Nas últimas décadas, com o objetivo de desenvolver testes de corrosão aceleradas mais confiáveis, criaram-se ensaios cíclicos, nos quais a maior parte é em ciclo natural, e consiste em repetir ciclos intermitentes de exposição à solução salina, elevada umidade/ temperatura e secagem. Atualmente, existem tantos ensaios cíclicos quanto empresas automotivas, que são utilizados pelas empresas montadores de automóveis e seus respectivos fornecedores para desenvolver e qualificar novos produtos contra a corrosão, para desenvolver novas pinturas anticorrosivas e selecionar materiais (LEBOZEC *et al.*, 2008).

A característica básica de um Ensaio Cíclico de Corrosão é a apresentação de falhas ocorridas pelo processo corrosivo, quanto à morfologia e estrutura, similares àquelas observadas em exposições naturais (LEBOZEC *et al.*, 2008 e TRIDAPALLI, 2011).

Efeitos de deterioração dos materiais automotivos – metálicos pintados podem ser influenciados por diferentes fatores, considerados nos ensaios cíclicos. Dentre estes fatores podem-se considerar as atmosferas corrosivas, chuva, orvalho condensado, luz solar UV, ciclos úmidos e secos e variações de temperatura (MILJAN, 2015).

De acordo com LEBOZEC *et al.* (2008), a Volvo carros utiliza a norma VCS1027,149, Renault testa através da ECC1D172028, Montadoras Americanas seguem os testes SAE J2334 e as montadoras Alemãs seguem a VDA 621-415 e DIN EN ISO 11997-1.

Devido ao extenso uso desta técnica por empresas automotivas, há grande esforço em estudos de melhorias e adequações dos ciclos, comparações de desempenho, influência de fatores climáticos para a repetibilidade dos resultados e dos parâmetros de ensaio para desempenho mecânico e de corrosão, entre outros (LEBOZEC *et al.*, 2008; LEBOZEC *et al.*, 2010; LEBOZEC *et al.*, 2015).

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

3.3.2.3 Caracterização da Corrosão

A análise dos resultados dos ensaios acelerados de corrosão é crítica e necessita de metodologias adequadas, que podem ser direcionadas pelas mesmas normas às quais descrevem os ensaios, como também a ASTM D 1654 que descreve a avaliação para corrosão generalizada, *blistering* (empolamento), migração a partir de um corte, ou outra falha na pintura.

Existem equipamentos para caracterizar morfologia e composição, e técnicas de cálculo de intensidade de corrosão. É importante ressaltar que as diferentes metodologias se complementam e uma combinação de diferentes técnicas para caracterização dos resultados pode ser utilizada, como avaliações visuais por padrões e normas, perdas de massa, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia confocal de varredura a laser – imagens em 3D, espectrometria infravermelho FTIR, entre outros (RAJASEKHARAN *et al.*, 2013; KOWALSKI *et al.*, 2010; TRIDAPALLI, 2011).

3.3.3 Caracterização de Revestimentos – técnicas não destrutivas

3.3.3.1 Determinação de espessura de camada

A espessura de camada de tinta deve ser controlada, de forma que se obtenha de cada revestimento o melhor desempenho, tendo em vista que deposições baixas podem acarretar em reduções na resistência à corrosão e inversamente, espessuras altas podem reduzir a aderência do filme ao substrato. Além disso, para revestimentos que necessitam de cura a alta temperatura, estas variações de espessura podem resultar em sobre ou sub cura dos revestimentos (STREIBERG e DÖSSEL, 2008).

Os métodos para medição de espessura de camada podem ser destrutivos ou não-destrutivos. Para métodos não-destrutivos, utilizam-se equipamentos de ultrassom, podendo gerar leituras da camada total do revestimento ou de cada etapa: pintura fundo, *primer*, base e verniz, por exemplo. Já os destrutivos, são basicamente o corte das peças e a medição através imagens obtidas por microscópios (STREIBERG e DÖSSEL, 2008; MAST, 2017 e TRAVASSOS, 2011).

Para estudos sobre revestimentos anticorrosivos – pinturas é importante que os resultados de espessura de camada sejam apresentados e considerados. Os

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

equipamentos utilizados devem ser devidamente calibrados e as medições devem ser repetidas para aumentar a confiabilidade dos resultados. Para esta determinação, utilizam-se comumente as normas ASTM D1186, DIN EN ISO 2360 e DIN EN ISO 2178 (RADOMAN *et al.*, 2016).

3.3.3.2 Determinação de cor

As cores das peças utilizadas em indústrias automotivas variam a tendência de cor e brilho de acordo com o ângulo de observação devido aos pigmentos e materiais brilhantes utilizados nas camadas de tinta (TAKAGI, *et al.*, 2006)

A percepção visual da cor é influenciada por diferentes sentidos e variam de pessoa para pessoa (cansaço, idade, entre outros), com o ambiente onde se encontra, como luminosidade e cor, e também a dificuldade de definir e documentar as cores e suas diferenças. Assim, estas dificuldades podem ser resolvidas com a utilização de equipamento com sistemas de especificação de cores utilizado internacionalmente.

Este instrumento garante a avaliação objetiva das cores dos objetos e dependente de três elementos: recurso de iluminação, objeto avaliado e observador, conforme Figura 8 (MAST, 2016).



Figura 8 – Elementos para determinação de cor (MAST, 2016)

Como pré-requisito para determinação de cor, o recurso de iluminação é emitido continuamente através de um espectro visível entre 400 e 700nm. Os recursos mais importantes para este fim são a emissão de luz do dia D65, luz incandescente A e luz fluorescente F2 e F11 (MAST, 2016)

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

A luz refletida de um objeto colorido entra no olho humano até a retina, que possui três receptores: um que reage com a luz vermelha, outro com a luz verde e o último com a luz azul. Então o cérebro processa a informação e produz a impressão de cor. A partir desta informação, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) padronizou os resultados representando um campo de visão pequeno e outro grande de um observador (MAST, 2016)

Tendo o recurso de iluminação e os dados do observador definidos pela CIE, a única variável para a medição são as propriedades ópticas do objeto. Todas as cores refletem um feixe de luz em determinadas partes do espectro. Então, são geradas curvas específicas para cada cor (GOMEZ *et al.*, 2016; MAST, 2016).

Por fim, como demonstrado na Figura 9, o sistema utilizado pelo equipamento combina os três elementos descritos em dois eixos a^* e b^* , nos quais os ângulos entre eles representam as tonalidades das cores. O terceiro eixo, perpendicular aos dois primeiros, é a luminosidade L^* (TAKAGI, *et al.*, 2006 e MAST, 2016).

Com este sistema, todas as cores podem ser determinadas com as coordenadas L^* , a^* e b^* . Alternativamente L^* , C^* e h° são comumente utilizadas, sendo que C^* representa a saturação da cor e o ângulo h é uma outra maneira de expressar a tonalidade (GOMEZ *et al.*, 2016; MAST, 2016).

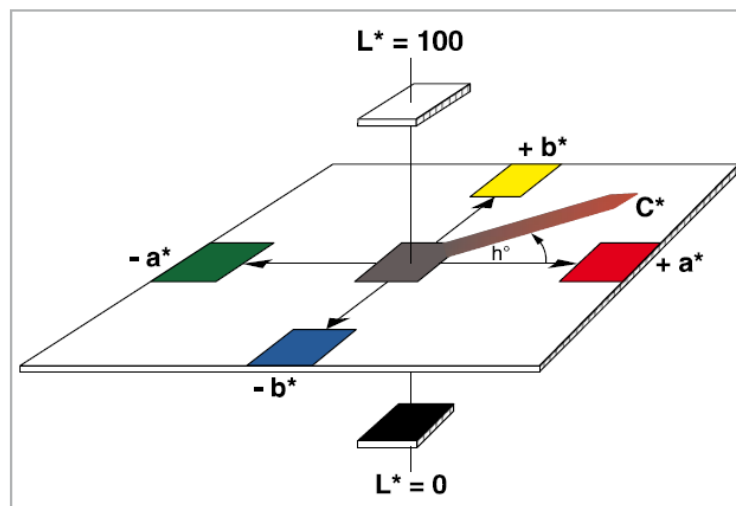


Figura 9 – Sistema CIE de medição de cor (MAST, 2016)

As indústrias comumente utilizam como padrão de medição os cálculos em ΔE ou ΔD , conforme as equações 5 e 6 (GOMEZ *et al.*, 2016; TAKAGI *et al.*, 2006 e MAST, 2016).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L *)^2 + (\Delta a *)^2 + (\Delta b *)^2} \text{ ou } \Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L \gamma}{S_{\Delta L, \gamma g \Delta L}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C \gamma}{S_{\Delta C, \gamma g \Delta C}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h \gamma}{S_{\Delta h, \gamma g \Delta h}}\right)^2}$$

(Equação 5)

$$\Delta D = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{2 \times SL}\right)^2 + \left(\frac{\Delta a}{1,2 \times Sa}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{1,2 \times Sb}\right)^2} \text{ ou } \Delta D = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{2 \times SL}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{1,8 \times SC}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h}{1,2 \times Sh}\right)^2}$$

(Equação 6)

O instrumento de medição com esfera geométrica é comumente utilizado na indústria, no qual a esfera ilumina a amostra difusamente através de uma cobertura branca integrando a esfera. Defletores previnem que a luz vá diretamente iluminando a superfície da amostra. As medições são realizadas com 8° como ângulo de visão, e o resultado é obtido diretamente no *delta* programado. (MAST, 2016).

Quanto menor o resultado do *delta*, mais próximo da amostra padrão será o resultado de cor do objeto medido.

3.3.3.3 Determinação de brilho

As características de reflexão de brilho dos objetos são baseadas na interação da luz com as propriedades físicas da superfície. A avaliação da superfície é realizada focando os olhos na imagem refletida no objeto, e então se avalia a qualidade da imagem formada. A imagem pode aparecer brilhante ou fosca, ou ainda, a área escura da imagem pode parecer mais clara (névoa) e as linhas da imagem podem ser borradas ou distintas (DOI) (MAST, 2016).

De uma forma geral, as características de reflexão de brilho são medidas pelas variações de ângulo especular. Quando um objeto é irradiado em um ângulo incidente Θ , a direção especular é a direção no plano incidente, com o ângulo de reflexão Θ , conforme Figura 10 (TAKAGI, *et al.* e MINATO, 1979).

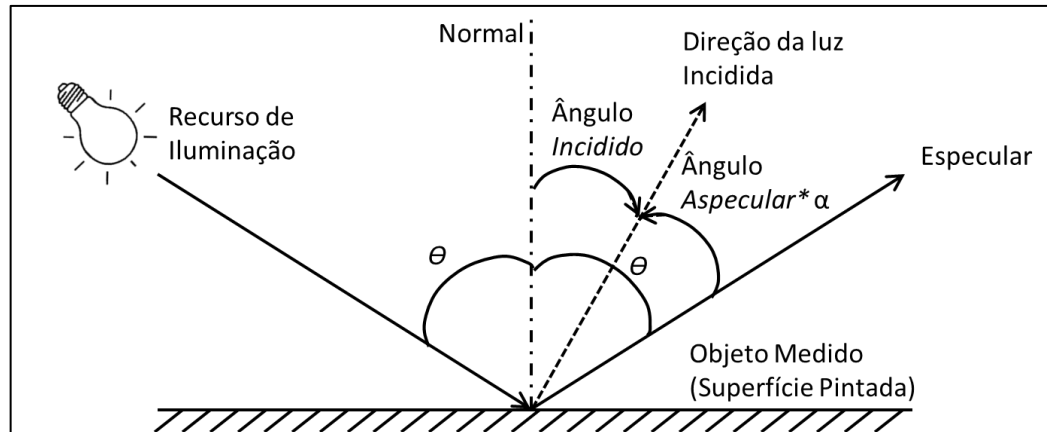


Figura 10 – Reflexão especular e ângulo especular
(Adaptado de TAKAGI *et al.*, 2006)

Os resultados da medição de brilho são relacionados com a quantidade de luz refletida do padrão e sua respectiva refletância, e não com a quantidade de luz incidente. Para a avaliação das medições de brilho, definiu-se um padrão de 100 UB (unidades de brilho) para calibração. Assim, materiais com alta reflexão obterão resultados próximos a 100 (UB), desta forma, é comum observar resultados de brilho expressos por porcentagem (MAST, 2016).

Para a medição de brilho, utiliza-se equipamento, com incidência do feixe de 20°, 60° ou 85°, de acordo com a especificação do produto (TAKAGI *et al.*, 2006; MINATO, 1979 e MAST, 2016).

A norma ASTM D3134 – prática padrão para estabelecimento de tolerâncias de cor e brilho (*Standard Practice for Establishing Color and Gloss Tolerances*) – é utilizada como referência. Para cor utiliza-se também a norma ASTM D2244 – prática padrão para o cálculo de tolerâncias de cor e diferenças de cor através de coordenadas instrumentais de medição de cor (*Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates*) e para brilho a ASTM D523 – Método para determinação de brilho especular (*Standard Test Method for Specular Gloss*). Adicionalmente, as normas DIN 5033, 5036, 6174, 6175-2 e 67530 são utilizadas por montadoras alemãs (MAST, 2016 e VERGES, 2005).

3.3.3.4 Determinação de Aspecto

A aparência total dos revestimentos depende do tamanho da estrutura, distância de observação e qualidade da imagem formada. Sendo assim, superfícies com tamanhos estruturais diferentes, terão aparências diferentes e este fenômeno pode ser avaliado visualmente, e é comumente denominado como casca de laranja (MAST, 2016).

A aparência de pinturas automotivas varia em uma faixa de 0,1 até 30 mm de comprimento de onda. Como demonstrado na Figura 11, dependendo do nível da estrutura do objeto, a luz é refletida em várias direções, e somente os elementos refletidos na direção dos olhos são percebidos como áreas iluminadas. Adicionalmente, além do range de comprimento de onda, a observação do aspecto também depende da distância entre o observador e o objeto (MORI, *et al.*, 2008 e MAST, 2016).

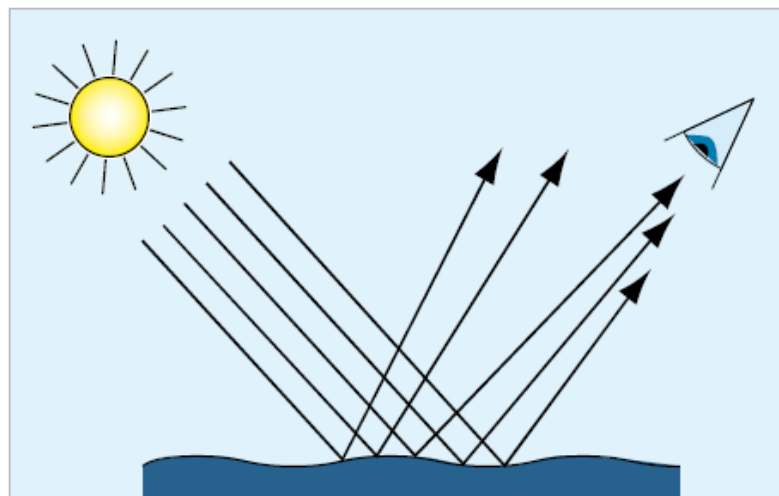


Figura 11 – Representação da percepção do aspecto em pintura (MAST, 2016)

O controle de qualidade da intensidade da casca de laranja da peça é realizado através de um aparelho que mensura o comprimento de onda existente na superfície da peça pintada e a intensidade de luz refletida. O equipamento denominado *Wave Scan* tem a função de medir a aparência do revestimento de pintura, e calcular a distinção da imagem, ou seja, mensurar a qualidade da imagem de um objeto que é refletido pela superfície da peça (DOMENICO e HENSHAW, 2012).

O *wave scan* simula a percepção visual e usa um recurso de laser para iluminar a superfície da peça em um ângulo de 60°. O equipamento é deslizado pela superfície

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

do painel e os detectores medem a intensidade da luz refletida a cada 0,08 mm, o que somam 1250 medições em uma distância de 100 mm para criar um comportamento óptico da superfície. Funções de filtros matemáticos são utilizados para dividir o perfil óptico em cinco intensidades de comprimento de onda, de acordo com a Tabela 3 (DOMENICO e HENSHAW, 2012).

Com os valores de comprimentos de onda curtos e longos, são utilizados cálculos matemáticos para a obtenção dos valores de N1 e N3, os quais representam a avaliação humana a uma distância de um e três metros da peça, respectivamente. Quanto menores os valores de N1 e N3, melhor será o aspecto da peça.

Tabela 3 – Relação de comprimentos de onda – *Wave Scan* (DOMENICO e HENSHAW, 2012)

Elemento <i>Wave Scan</i>	Range de comprimento de onda (mm)
du	<0,1
Wa	0,1-0,3
Wb	0,3-1,0
Wc	1,0-3,0
Wd	3,0-10,0
We	10,0-30,0

Adicionalmente, o *wave scan* possui um refletômetro que mede a intensidade da luz refletida e caracteriza a “névoa” (*dullness*) na superfície pintada. A luz branca de LED ilumina a superfície da amostra em um ângulo de 20°. A reflexão é capturada pela lente e a reflexão espalhadas nas bordas da imagem em relação ao centro produz o valor conhecido como “*dullness*”, e este elemento é atribuído às estruturas de superfície com comprimentos de onda menores que 0,1mm (DOMENICO e HENSHAW, 2012 e MAST, 2016).

As normas comumente utilizadas para determinação aspecto – casca de laranja são as ASTM E430 e 5767 – Método padrão para medição instrumental de distinção de imagem e brilho para superfícies pintadas (MAST, 2016).

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

3.3.4 Ensaios de Resistência Física – destrutivos

3.3.4.1 Ensaios de Umidade.

O ensaio de Umidade é realizado em equipamentos que produzem atmosfera quente e úmida controlada, simulando ambientes com altos níveis de umidade relativa. A exposição da amostra a esta condição acelera o processo de corrosão e degradação do material, como perdas de aderência, dureza, tenacidade e influências na porosidade e temperatura de transição vítrea, nos casos de materiais pintados (FOSTER *et al.*, 2004; ROSA, 2009).

Para este ensaio utilizam-se as normas DIN EN ISO 6270-2 CH e DIN EN ISO 4628-2.

3.3.4.2 Ensaios de aderência

A relação entre a aderência de revestimentos anticorrosivos ao substrato e à resistência à corrosão é bastante controversa em relação ao defeito e consequência, no caso de a corrosão ser consequência da falha na aderência ou o inverso. (SPENGLER *et al.*, 1993).

A aderência é uma propriedade interfacial, em função da natureza química do revestimento, grau de polimerização e também uma relação entre o substrato e o tratamento de superfície aplicado. Muitas são as técnicas utilizadas para determinação da aderência de tratamentos superficiais. As técnicas de corte cruzado, batida de pedra, impacto pontual e resistência à jato de água são muito utilizadas nas indústrias automotivas (DEVOS *et al.*, 2001; SPENGLER *et al.*, 1993).

O ensaio de corte cruzado consiste em realizar duas sessões de cortes através do revestimento até o substrato, com ângulo de 90° entre si. Os cortes devem ser realizados com dispositivo de corte padrão com seis gumes. Na sequência, uma fita adesiva deve ser colada sobre os cortes e removida de acordo com a norma. A avaliação do revestimento removido, comparado com o padrão estabelecido em norma, será o grau de aderência do revestimento. Quanto menor o grau de deslocamento, melhor será o revestimento em relação à aderência. Os ensaios de corte cruzado seguem as normas DIN EN ISO 2409-1192 – pinturas e vernizes e ASTM D 3359 – Métodos padrões para determinação de aderência (MAST, 2017).

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

O ensaio de batida de pedra abrange um procedimento de laboratório para testar e avaliar a resistência dos revestimentos em relação ao dano causado por impacto de pedras. O método de teste foi projetado para reproduzir o efeito de superfícies pintadas de um automóvel expostas ao cascalho. Este ensaio consiste em lançar, contra as amostras pintadas, pedras ou grãos metálicos com dimensões padrão, velocidade, massa e pressão conhecidas. A área danificada é avaliada em relação à quantidade e gravidade dos defeitos gerados, e posteriormente compara-se com padrões definidos por norma, gerando um grau de deslocamento. Os ensaios de batida de pedra seguem as normas SAE J400 e DIN EN ISO 20567-1 (RAMAMURTHY, 1994).

O teste de impacto é realizado para verificar a resistência do revestimento quando submetido a um determinado impacto, avaliando-se a quebra e a deslocamento do filme em relação ao substrato. O ensaio consiste em fixar a amostra resfriada previamente em um freezer sobre uma base, na qual uma ferramenta com ponta afiada é pressionada pneumáticamente contra a amostra, com pressão controlada. Assim, ocorrerá a deformação da amostra na qual a ferramenta foi incidida, e o objetivo do ensaio é que não haja nenhum tipo de deslocamento a partir do ponto danificado pela ferramenta. Para impacto único, as normas utilizadas são DIN EN ISO20567-2 e DIN 55996-2 (BYK, 2017).

O ensaio de resistência ao jato de água é utilizado para simular a resistência do revestimento em ambientes de limpeza e lavagem dos carros, os quais são realizados com alta pressão de água. O método consiste em realizar cortes através dos revestimentos na superfície da amostra, e posteriormente aplicar jatos de água com pressão e volume controlados sobre o corte realizado. Após o ensaio, avalia-se se ocorreu algum tipo de dano ao revestimento. As normas para os ensaios de resistência à pressão de jato de água são as DIN 5662, DIN EN ISO 2409 e DIN EN ISO 16925 (WALTER, 2017).

3.3.4.3 Ensaio de Flexibilidade

A flexibilidade dos revestimentos anticorrosivos é muito importante para a resistência e durabilidade do conjunto pintado, tendo em vista que muitas vezes o substrato sofre diversas deformações, flexões, contrações e dilatações. Além disso, as resistências aos danos como os causados por batida de pedra também são

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

correlacionadas com a flexibilidade do revestimento. Em todas as situações de deformações o revestimento deve acompanhar os movimentos do substrato sem ser danificado (AZNAR, *et al.*, 20016; MOON, *et al.*, 2012, AZEVEDO, 2010).

O alongamento que o filme de tinta suporta até o rompimento é determinado pelo ensaio de flexibilidade, que é realizado através do dobramento do painel de testes sobre uma superfície com ângulo conhecido, na qual indicará o alongamento e aderência dos revestimentos com o substrato na área estressada pela dobra. A norma DIN EM ISSO 1519 determina o ensaio de flexibilidade utilizando um mandril cilíndrico e a ASTM D522 e a DIN EN ISSO 6860 descrevem o método de testes utilizando mandril cônico ou cilíndrico. O mandril cônico é mais versátil e permite avaliar em um único teste vários ângulos de alongamento (MAST, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados, os procedimentos experimentais, os métodos de caracterização das amostras, os ensaios de resistência à corrosão e os ensaios físicos de qualidade e por fim, a metodologia para gerenciamento do trabalho.

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Como descrito nos objetivos, este trabalho visa avaliar o compósito de Polianilina Melamina com nanopartículas de Zinco (PZn), em relação à resistência à corrosão, resistência física e aspectos visuais, quando utilizada como conjunto pintado em revestimentos multicamadas aplicados às atividades de retoque em indústrias automotivas. Além disso, os resultados serão comparados com dois conjuntos pintados com *primers* comerciais. Para atender os objetivos, os experimentos serão divididos em três grupos:

1. Caracterização das amostras: o mesmo substrato aço HDG CR380LA-GI50/50 será utilizado para a composição de todas as amostras, portanto a caracterização deste será realizada por MEV e EDS. Já os conjuntos pintados terão os aspectos visuais analisados, os quais objetivam estudar a influência dos revestimentos anticorrosivos no produto acabado. Esta etapa é muito importante, tendo em vista que o aspecto visual dos conjuntos pintados é imediatamente perceptível ao cliente final das indústrias automotivas. Estes aspectos serão analisados com técnicas não destrutivas em relação à espessura de camada, cor, aspecto (casca de laranja) e brilho.
2. Resistência à Corrosão: os três conjuntos pintados serão avaliados em relação à corrosão pelos ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e curvas de polarização, e pelo ensaio de corrosão cíclica.

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

Adicionalmente, nos ensaios eletroquímicos, serão avaliados o substrato em HDG GI e o substrato revestido com PZn.

3. Resistência Física: nesta etapa serão avaliadas as demais características necessárias aos revestimentos multicamadas utilizados nas indústrias automotiva. Sendo assim, serão realizados nos conjuntos pintados os ensaios de umidade, batida de pedra, impacto pontual, resistência à pressão de jato de água, corte cruzado e flexibilidade.

Para melhor entendimento dos ensaios realizados para caracterização, resistência à corrosão e resistência física foi construído um diagrama de blocos como visualizado na Figura 12.

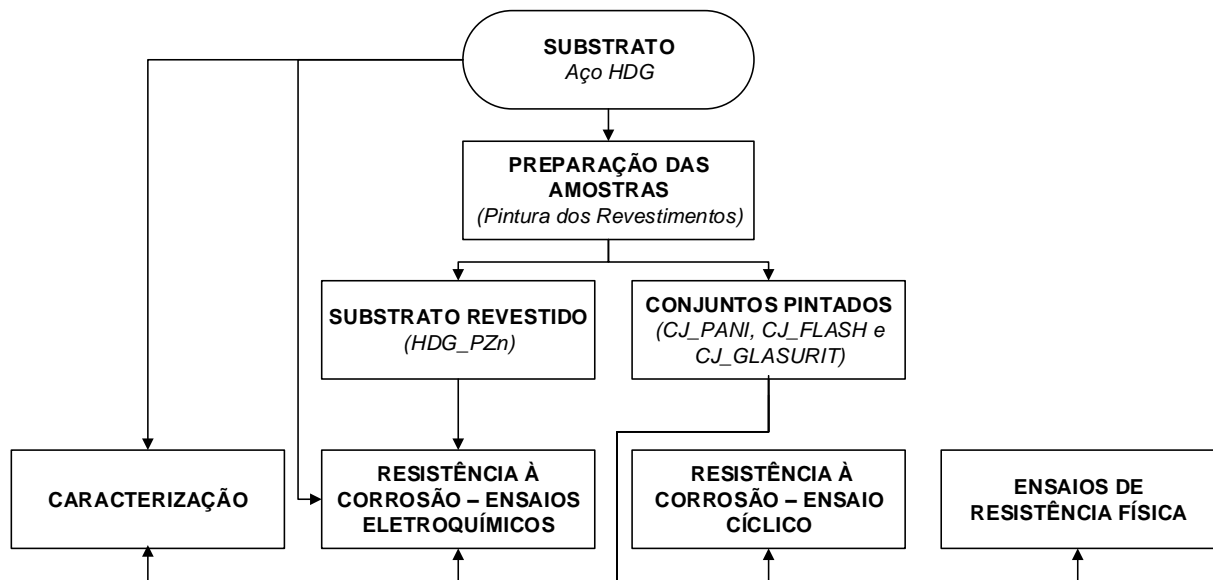


Figura 12 - Diagrama de Blocos com metodologia utilizada no trabalho

A identificação das amostras foi realizada de acordo com os revestimentos anticorrosivos aplicados. A Figura 13 apresenta as composições de pintura das amostras, às quais serão denominadas de HDG para o substrato, HDG_PZn para o substrato revestido com o composto PZn. Os conjuntos pintados são formados através do recorimento do substrato HDG com os revestimentos intermediários e posteriormente pintados com base e verniz, formando os conjuntos CJ_PANI, CJ_FLASH e CJ_GLASURIT.

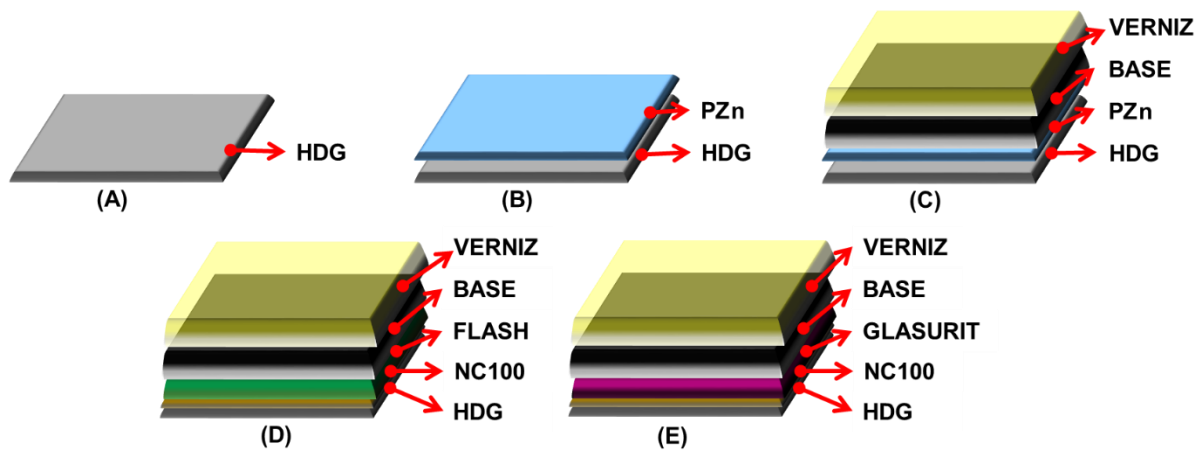


Figura 13 - Representação das amostras (A) Substrato HDG; (B) Substrato HDG revestido com PZn; (C) Conjunto Pintado com PZn, base e verniz; (D) Conjunto Pintado com Flash *primer*, base e verniz e (E) Conjunto Pintado com Glasurit *primer*, base e verniz (Autora, 2017)

4.2 MATERIAIS

Alinhado com o objetivo, o substrato e revestimentos escolhidos foram baseados em processos de retoque já implementados na indústria automotiva na qual o trabalho foi desenvolvido. Entretanto, apesar de as atividades de retoque incluírem a etapa de lixamento, optou-se por utilizar o substrato na forma de fornecimento, excluindo variáveis decorrentes do processo de lixamento manual, no qual haveria remoção desuniforme da camada de zinco.

Sendo assim, os substratos utilizados foram painéis em aço HDG, produzidos especialmente para os ensaios de controle de qualidade da indústria, sendo que todos os painéis foram cortados a partir do mesmo lote de fabricação das chapas para minimizar as influências decorrentes de substrato nos resultados finais. Os painéis seguiam normatização da indústria automotiva, com dimensões de 100 x 200 x 1 mm, com espessura de camada de zinco entre 6,5 e 7,5 μm .

Os revestimentos anticorrosivos utilizados foram:

- Compósito de PZn sintetizado na UTFPR;
- Promotor de aderência à base de Flúor e isento de cromo, Bonderite NC 100 da Henkel, identificado como NC 100 na sequência do trabalho.
- *Primer* FLASH a base de acetato de n-butila código A-B125001 da marca PPG.

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

- *Primer* GLASURIT composto de resina epóxi e PU, código 285-270 da marca BASF.

Os materiais adicionais utilizados para a formação do revestimento multicamada foram:

- Tinta BASE na cor Branco Sólido da marca PPG;
- Verniz de PU diluído à base de solvente da marca PPG.

Para os ensaios eletroquímicos, após o processamento dos conjuntos pintados, os painéis foram cortados em dimensões de 25 x 50 mm.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Seguindo com o mesmo princípio descrito anteriormente, a preparação das amostras foi baseada nos processos já implementados na indústria na qual o trabalho foi realizado.

4.3.1 Síntese do Compósito de PZn

A síntese do PZn foi realizada de acordo com Cruz (2015), na qual a rota descrita por Mattoso (1996) como síntese química foi modificada, incluindo-se um por cento de melamina no meio reacional. Posteriormente, após a desidratação a vácuo, o material em forma de pó foi dissolvido em n-metil-pirrolidona (NMP) contendo partículas nanométricas de zinco metálico, constituindo assim o revestimento utilizado.

O tamanho médio e distribuição das partículas de Zinco no revestimento foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, na Universidade Federal de São Carlos. De acordo com a Figura 14, os resultados demonstraram distribuição de partículas adequadas no revestimento e com dimensões médias de 10 nm (CRUZ, 2015).

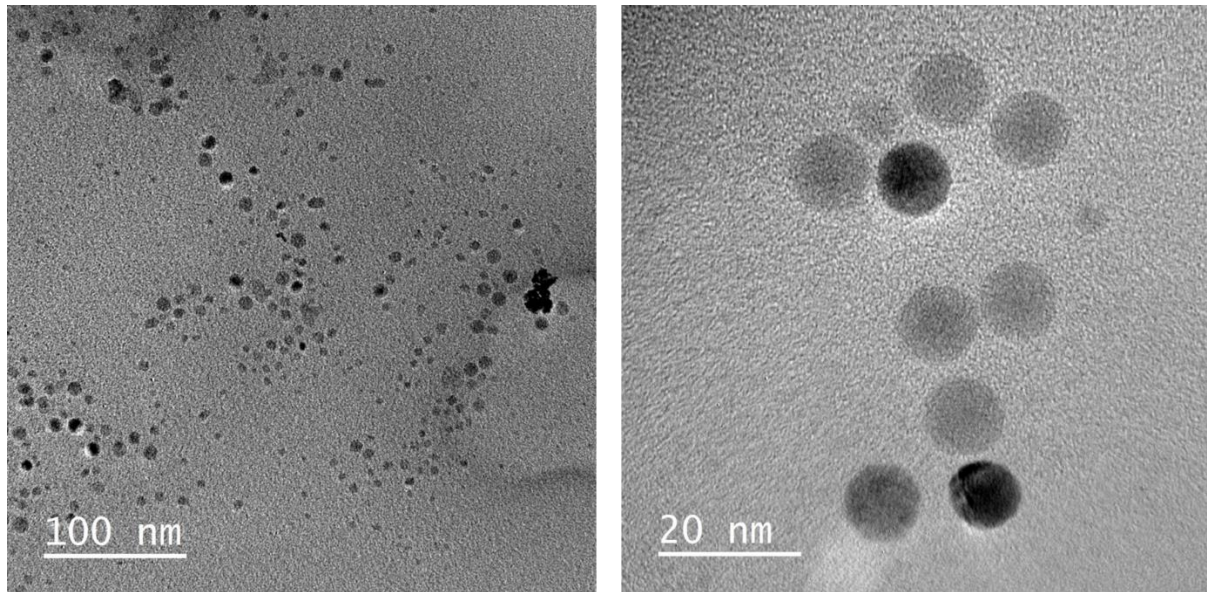


Figura 14 - Caracterização das Nanopartículas de Zinco no Compósito de PANI (CRUZ, 2015)

4.3.2 Preparação e Pintura dos Painéis

Todos os painéis foram previamente limpos com álcool isopropílico, para a remoção do óleo protetivo e sujidades superficiais. Posteriormente, a preparação das amostras foi realizada de acordo a descrição a seguir e com o fluxograma visualizado na Figura 15.

A aplicação da PANI/ Zn foi realizada através de imersão e a cura em estufa no laboratório de corrosão da UTFPR. Devido à incompatibilidade do promotor de aderência com a PANI/ Zn, a preparação do substrato com o NC100 não foi realizada para o conjunto pintado PANI.

Os painéis com *primers* comerciais receberam uma camada de NC100 e foram então pintados manualmente com pistolas spray gravitacionais modelos LPH-80 e W300 da marca Iwata. O FLASH *primer* teve cura à temperatura ambiente por 5 minutos e o GLASURIT *primer* foi curado com equipamento infravermelho (IR) da marca IWT.

Na sequência, os painéis pintados com PANI/ Zn e os *primers* comerciais receberam as camadas de tinta base e verniz, também aplicados manualmente e curados com IR, de acordo com a Figura 16.

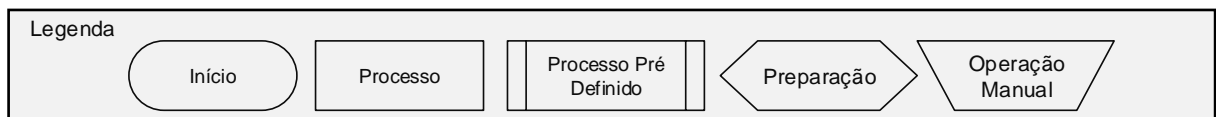
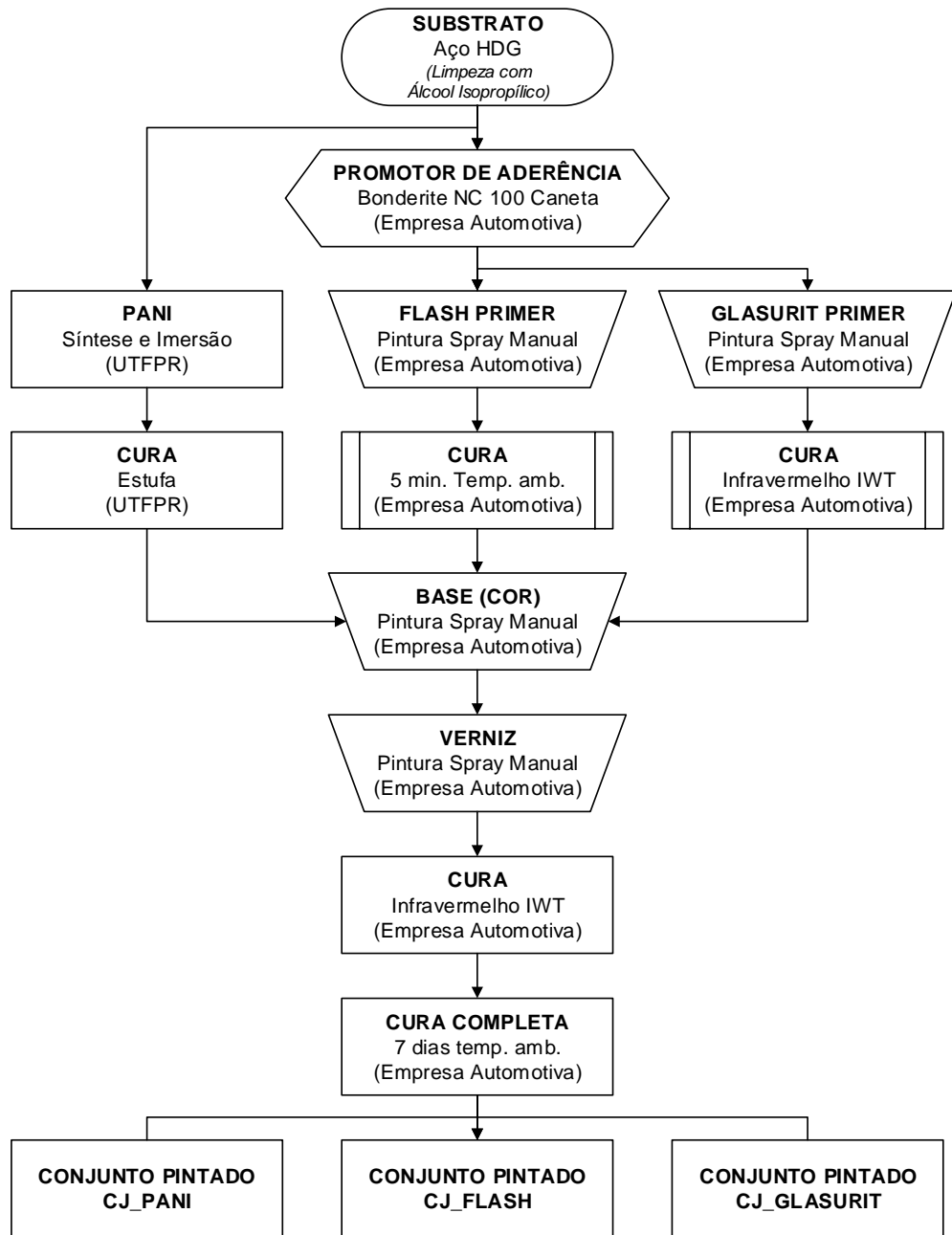


Figura 15 - Fluxograma de Processamento dos Conjuntos Pintados (Autora, 2017)

Após finalização da pintura e cura dos painéis, os conjuntos pintados foram mantidos à temperatura ambiente por sete dias antes de iniciar os ensaios, de forma que todos os filmes estivessem completamente curados.

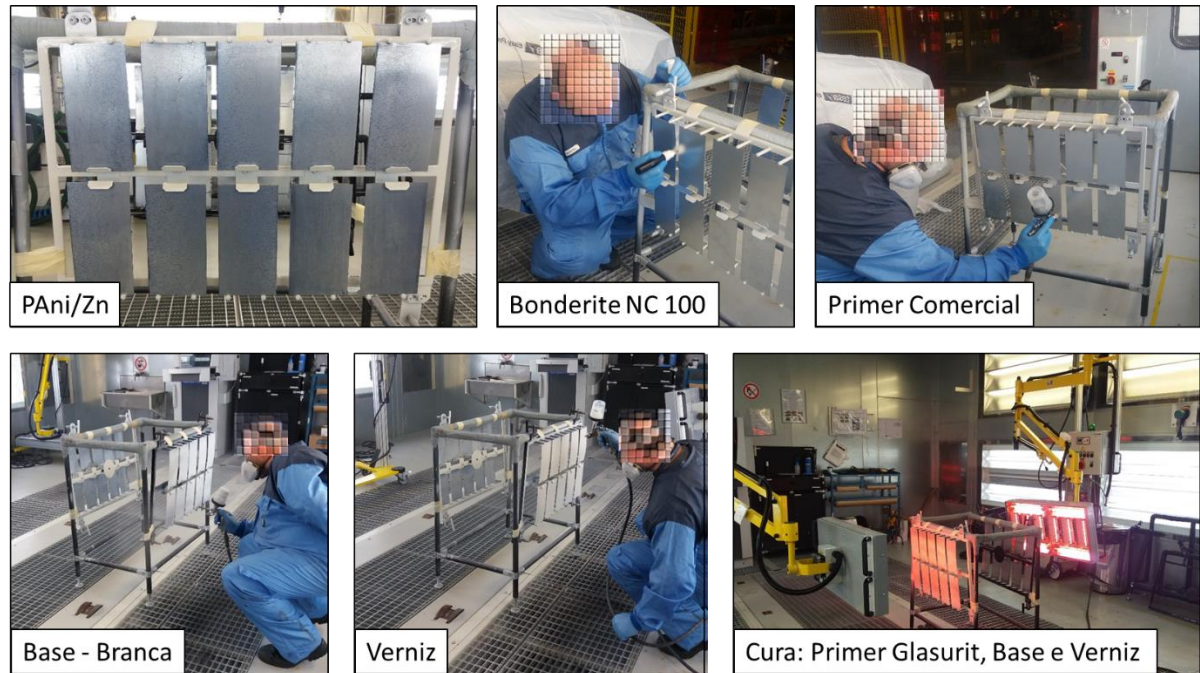


Figura 16 - Preparação e pintura dos Painéis (Autora, 2017)

A escolha da cor Branco Sólido para a pintura das amostras foi baseada na estabilidade técnica, considerando-se que cores metálicas são influenciadas pelos efeitos do alumínio na sua composição, que mudam de aparência com o ângulo de visão e iluminação, tornando as avaliações visuais mais complexas. Além disso, o Branco é atualmente a cor de maior venda no Brasil, de acordo com Sodré (2016).

4.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.4.1 Caracterização das Amostras

Análises de MEV e EDS foram realizadas no substrato em aço HGD, com o objetivo de identificar a morfologia e composição da camada de Zinco. Os parâmetros de ensaio utilizados para este substrato geraram a profundidade de interação de eletrônica de 0,4 μm e raio de 0,2 μm . O equipamento utilizado foi o modelo SUPRA 55VP da marca FEG - ZEISS® e Detector EDS XFlash 6/60 – QUANTAX 200 / Bruker pertencente ao SENAI Joinville-SC.

Para todos os conjuntos pintados foi realizada a análise de espessura de camada total com o equipamento Fischer. Além disso, para maior detalhamento da distribuição

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

das camadas e tintas e posterior embasamento para análise dos ensaios subsequentes, realizaram-se de forma orientativa em cinco painéis de cada tecnologia a análise de espessura de camada por filme. Além disso, mediu-se cor, brilho e aspecto – casca de laranja, conforme Figura 17. Estas determinações foram realizadas de forma não destrutiva, com equipamentos e métodos que seguem as normas DIN EN ISO 2360 e DIN EN ISO 2178, DIN 5033, 5036, 6174, 6175-2, 67530 e ASTM E430 respectivamente.

Os resultados de espessura de camada são apresentados com unidade de micrometros (μm), os resultados de brilho são apresentados em Unidade de brilho (UB) e os de cor em ΔD .



Figura 17 - Equipamentos de medição (A) espessura de camada por filme – $\mu\text{Pelt-TS}$ (B) *Wave Scan* – Byk (C) Cor – Byk. (D) espessura de camada total – Fischer (E) Brilho 60° – Byk (Autora, 2017).

4.4.2 Ensaio de Resistência à Corrosão

4.4.2.1 Ensaio Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram baseados em trabalhos anteriores, como Cruz (2015), Xavier (2013) e Almada (2007). O sistema de ensaio foi constituído por uma célula convencional de três eletrodos, conforme demonstrado na Figura 18. A célula foi construída com o corpo em politetrafluoretileno vazado, com diâmetro interno de 20 mm. No fundo foi instalado um anel de borracha, que separa a placa de

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

aço, eletrodo de trabalho, do corpo da célula. As bases foram confeccionadas de acrílico transparente com 10 mm de espessura, por onde é possível verificar os posicionamentos dos eletrodos dentro da célula. Foi utilizada manta de Paládio como contra eletrodo e para referência de potencial utilizou-se eletrodo de prata/cloreto de prata. A solução eletrolítica utilizada foi de cloreto de sódio $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$.

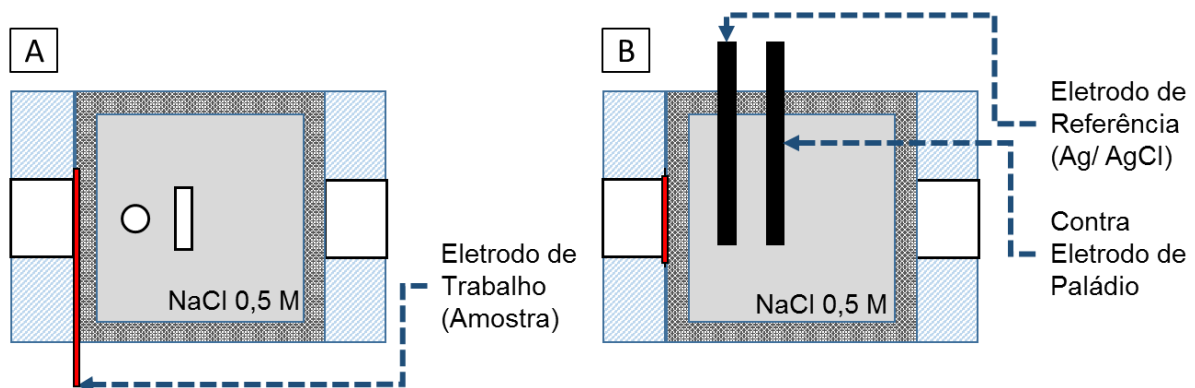


Figura 18 - Célula eletroquímica utilizada – (A) Vista Superior; (B) Vista Lateral (Autora, 2017)

Os ensaios eletroquímicos foram realizados para determinar a resistência à corrosão dos conjuntos pintados através de ensaios de potencial de circuito aberto (OCP) e curvas de polarização. O equipamento utilizado para as análises foi um potenciostato da marca EG&G *Princeton Applied Research* modelo 273A, conectado a um computador e controlado por um conjunto de softwares específicos, originários da mesma empresa.

A célula eletroquímica anteriormente apresentada constitui um sistema de três eletrodos, com o contra eletrodo de Paládio em trama de elevada área, o eletrodo de referência de Ag/ AgCl e os eletrodos de trabalho foram o aço HDG e os conjuntos pintados. A solução eletrolítica utilizada foi solução de NaCl 0,5 mol/L à temperatura ambiente, que variou entre 15°C e 18°C .

Para os ensaios eletroquímicos, os painéis foram cortados a partir da área central as amostras, excluindo regiões de borda e nas quais houve a fixação no dispositivo de pintura. As amostras para os ensaios eletroquímicos foram definidas com as dimensões de 26 por 50 mm, de acordo com a célula eletroquímica.

As amostras de HDG e HDG_PZN foram testadas diretamente, sem preparação adicional. Já para conjuntos pintados correlacionou-se os ensaios eletroquímicos com os de corrosão cíclica, no qual é realizado um corte transversal para avaliação da

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

migração da corrosão e estabilidade do revestimento. Assim, definiu-se realizar um corte de aproximadamente 5 mm no centro da região pintada exposta aos ensaios. O objetivo foi de remover o espesso conjunto pintado e a camada de zinco do HDG, para então avaliar a capacidade de proteção dos conjuntos pintados em relação à área danificada. Para alcançar uniformidade entre as amostras, criou-se um molde para ser utilizado com estilete, conforme demonstrado na Figura 19. Adicionalmente definiu-se que cada lâmina poderia ser utilizada para no máximo cinco cortes, sendo substituída na sequência.

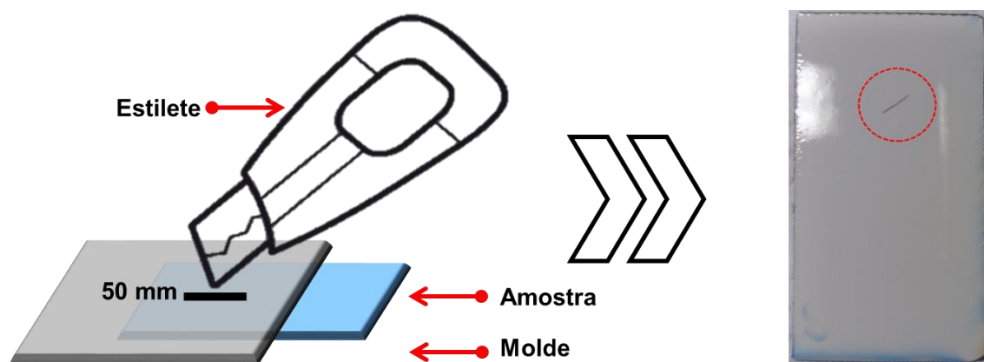


Figura 19 - Dispositivo de corte e Painel de Ensaios Eletroquímicos (Autora, 2017)

4.4.2.2 Ensaio de Corrosão Cíclica

O ensaio de corrosão cíclica é realizado para determinar a resistência de revestimentos e adesivos em relação à infiltração e incidência de corrosão.

Este método consiste em reproduzir o mecanismo de corrosão atmosférica com ciclos distintos, variando a exposição das amostras aos ambientes com atmosferas salinas, neutras e temperaturas variáveis.

Conforme a Figura 20, para o ensaio utilizou-se equipamento – câmara de corrosão de acordo com a DIN EN ISO 11997-1, a qual descreve solução de NaCl 5% com pH entre 6,0 e 7,0 e água deionizada com condutividade inferior a 20 μ S/cm. As amostras pintadas foram preparadas para o ensaio, considerando a realização de um corte transversal no qual era possível observar o substrato exposto, com espessura maior do que 0,3mm.



Figura 20 - Corrosão Cíclica – Preparação e início do ensaio (Autora, 2017)

De acordo com a Figura 21, cada ciclo do ensaio corresponde a uma semana e foram avaliados 10 ciclos – de acordo com os padrões de qualidade utilizados na empresa na qual o estudo foi realizado.

A avaliação foi realizada considerando o grau de corrosão R_i , ou seja, a verificação de alterações em geral da superfície, bem como a migração da corrosão a partir do corte transversal realizado no início do ensaio.

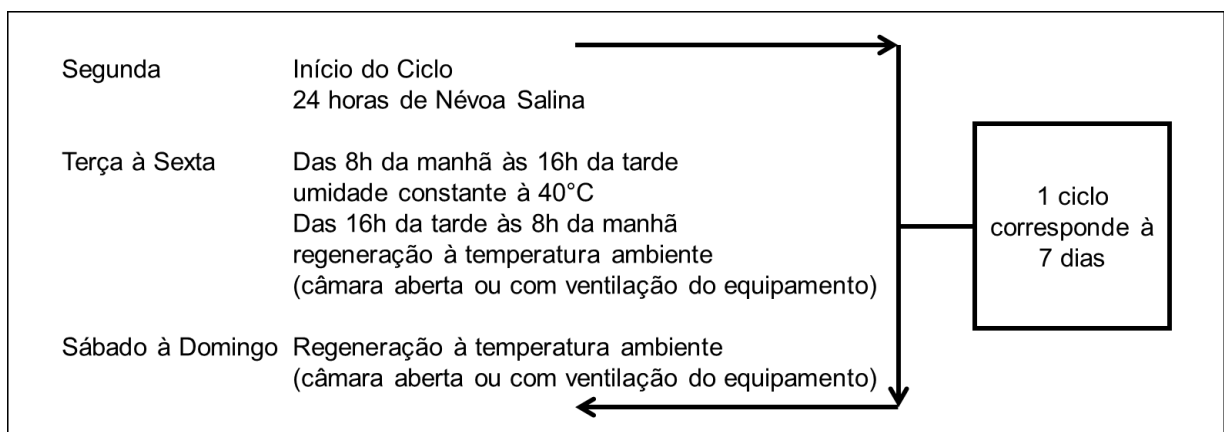


Figura 21 - Corrosão Cíclica – Diagrama do Ciclo (Autora, 2017)

Para a avaliação da migração da corrosão a partir do corte, utilizou-se espátula para a remoção da película não aderida na superfície da amostra e realizaram-se cinco medidas do empolamento ao longo do corte. Na sequência aplicou-se a equação abaixo:

$$\text{Corrosão } Ud = \frac{d - 0,5\text{mm (dimensão do corte antes do ensaio)}}{2}$$

(Equação 7)

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

O parâmetro de aprovação deste ensaio é que não haja corrosão generalizada e migração de corrosão a partir do corte menor ou igual a quatro milímetros.

4.4.3 Ensaio de Resistência Física

4.4.3.1 Condensação constante de água – umidade

O ensaio de condensação constante é realizado para avaliação da resistência da pintura de peças em relação a ambiente com alta umidade.

Para esta avaliação utilizou-se equipamento denominado câmara úmida, de acordo com descrito nas normas DIN EN ISO 6270-2 CH e DIN EN ISO 4628-2. Estas normas também descrevem os procedimentos necessários para a realização do ensaio, no qual as amostras são mantidas 10 dias a 40°C e 100% de umidade. Na Figura 22 é possível observar a preparação dos painéis e início dos ensaios no equipamento.

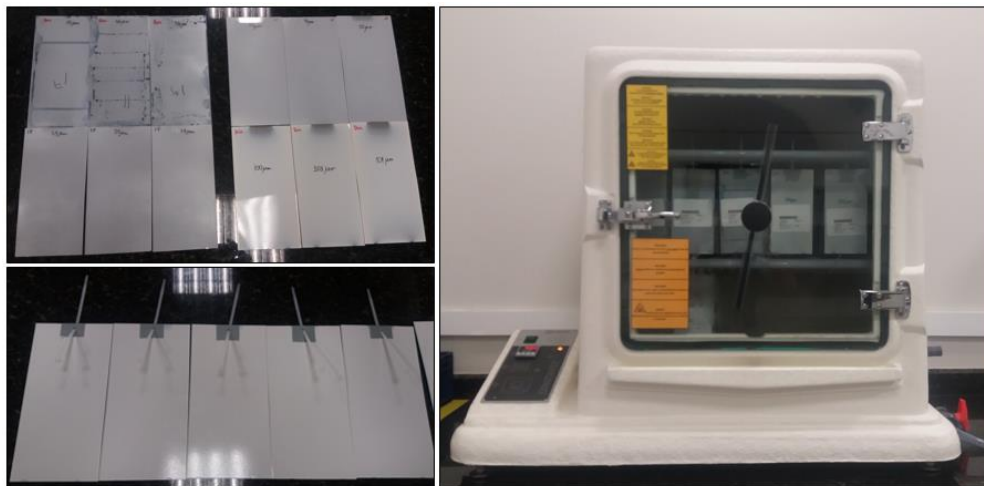


Figura 22 - Ensaio de Câmara Úmida – preparação e início do ensaio (Autora, 2017).

Para a correta avaliação, foi necessário manter um painel de cada conjunto como amostra padrão, a partir da qual foi possível comparar visualmente os aspectos visuais como cor e brilho após o ensaio. Por norma, alternativamente é possível utilizar adesivo para preservar parte da amostra, para posterior avaliação.

Logo após o ensaio, foram realizadas limpeza e secagem das amostras e na sequência realizaram-se análises visuais para cor, brilho e empolamento.

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

Para a análise de empolamento, comparou-se a área com o defeito nos painéis testados com o padrão criado, demonstrado na Figura 23, no qual cada quadrado corresponde a 2% da área, e somando-se, tem-se as áreas equivalentes: 10%, 20% e assim por diante.

Após uma hora da finalização do ensaio, realizou-se teste de aderência por corte cruzado.

	20%		40%	50%					100%
2%									

Figura 23 – Padrão para comparação – análise visual para empolamento (Autora, 2017).

As análises visuais são repetidas após 24 horas, tendo em vista que propriedades óticas como descolorações e empolamentos podem ser regenerados neste período.

O parâmetro para aprovação deste ensaio é que não haja alterações em relação à cor e brilho das amostras, que não haja empolamentos e que o grau de aderência seja menor ou igual a um.

4.4.3.2 Batida de Pedra

O ensaio de batida de pedra tem por objetivo identificar a separação das camadas presentes em um conjunto pintado quando realizado em revestimentos de multicamadas.

Para esta avaliação utilizou-se equipamento de batida de pedra da marca Erichsen e modelo 508, projetado de acordo com a DIN EN ISO 20567-1, grãos

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

metálicos GH-K de 4,0 a 5,0mm e fita adesiva para remoção de partículas de tinta soltas de acordo com a DIN EN ISO 2409.

As amostras foram devidamente fixadas, de forma que a área a ser atingida seja mais centralizada, evitando regiões de borda. Os grãos metálicos foram pesados e colocados no compartimento do equipamento, que estava programado para realizar duas projeções de 500 gramas, com dois bar de pressão em dez segundos cada, conforme demonstrado na Figura 24.

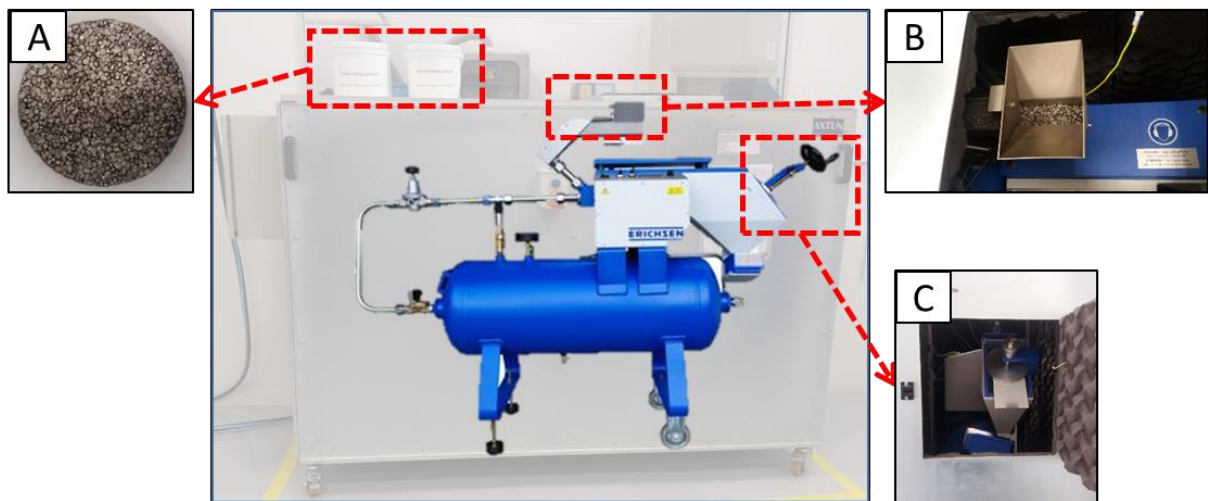


Figura 24 - Ensaio de Batida de Pedra – preparação e início do ensaio (A) Grãos Metálicos, (B) Compartimento para grãos metálicos (C) Local de fixação da amostra (Autora, 2017)

Após as projeções, as partículas de tinta soltas foram removidas da superfície da amostra com fita adesiva TESA 4657. A avaliação foi realizada de acordo com Figura 25, determinada na norma DIN EN ISO 20567-1. Nesta avaliação, quando menor o grau de classificação, melhor será a resistência da pintura a batidas de pedra.

O parâmetro para aprovação deste ensaio é grau menor ou igual à classificação de 2,5.

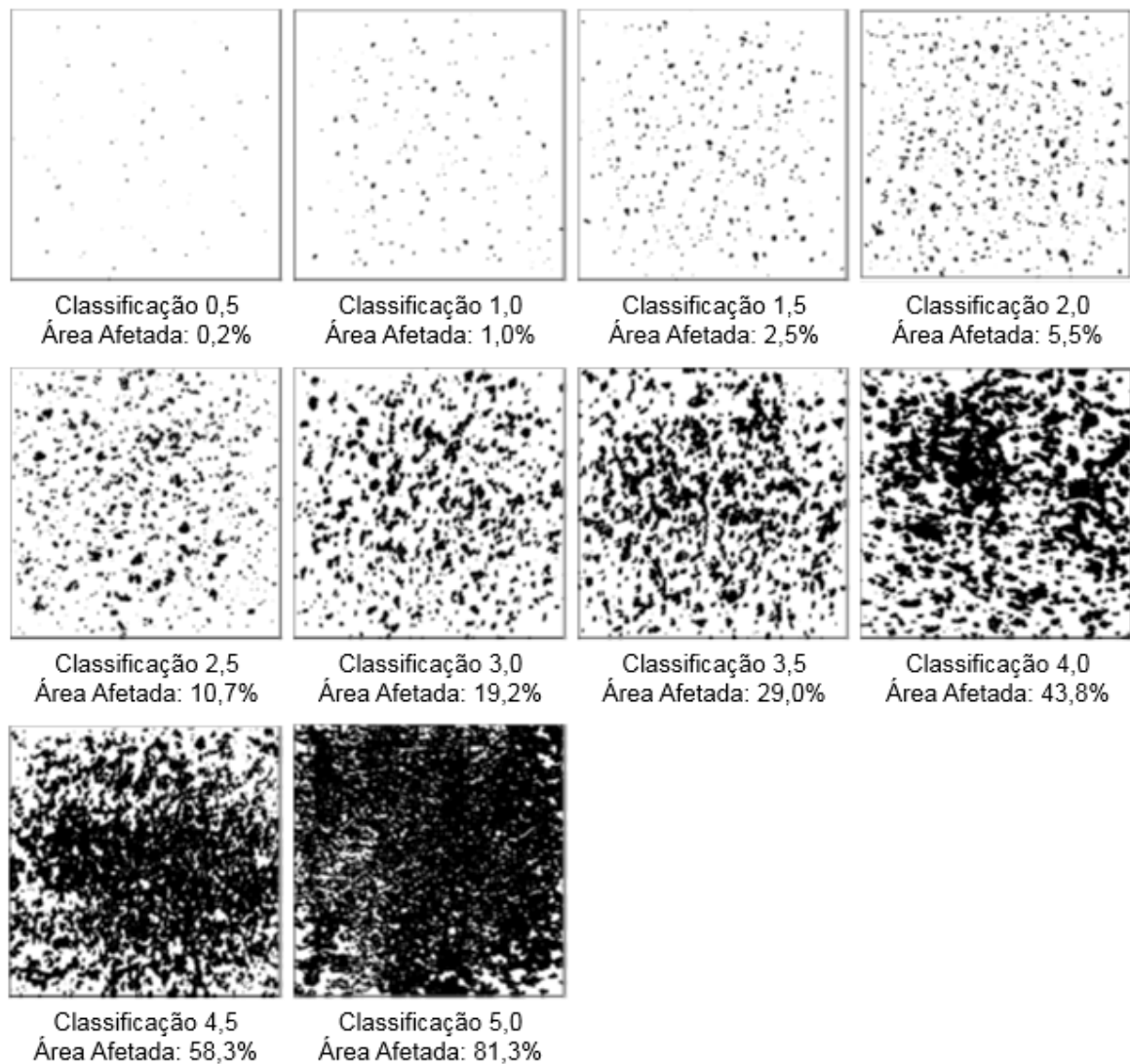


Figura 25 - Padrão para avaliação do ensaio de batida de Pedra (Adaptado de DIN EN ISO 20567, 2014)

4.4.3.3 Impacto pontual

Este teste também é realizado para identificação da separação das camadas presentes em conjuntos multicamadas. Para o ensaio é utilizado equipamento *Single Impact Tester* ESP-10 da marca BYK Gardner, de acordo com a norma DIN EN ISO 20567-2 e apresentado na Figura 26.

O procedimento é baseado na norma DIN 55996-2. As amostras foram refrigeradas abaixo de -30°C e assim que foram removidas do freezer, foram fixadas no equipamento. Sendo assim, a temperatura do ensaio ocorreu com a amostra com temperatura aproximada de -20°C . As partículas de tinta removidas durante o ensaio foram removidas utilizando fita adesiva TESA 4657.

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

O parâmetro de aprovação deste ensaio é que não haja deslocamentos do revestimento a partir da incisão da ferramenta.

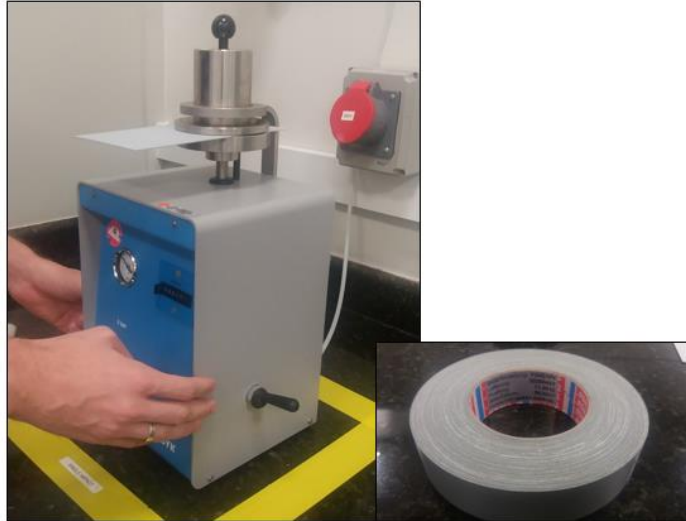


Figura 26 – Equipamento para ensaio de Impacto Pontual e fita TESA 4657 (Autora, 2017)

4.4.3.4 Resistência à pressão de jato de água

O ensaio de resistência à pressão de jato de água é realizado para determinar a aderência e a resistência das tintas ao vapor do jato de água para revestimentos orgânicos.

Este método é baseado na norma DIN EN ISO 16925 e o equipamento utilizado segue o ponto 5 da norma. A lâmina de água segue a DIN EN ISO 2409.

Conforme Figura 27, nos painéis de teste foram realizados cinco cortes diagonais e um ortogonal até o substrato, com comprimentos de pelo menos 200 mm, com distância aproximada de 10 mm entre eles. O jato de água foi realizado no centro dos cortes.

Os parâmetros do ensaio foram:

- Vazão: $11,3 \pm 0,2$ l/min
- Temperatura: $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Tempo: 60 s
- Distância: 130 ± 1 mm
- Ângulo de Impacto: $90^{\circ} \pm 2^{\circ}$
- Água Deionizada

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

Para a avaliação, logo após o fim da aplicação do jato de água, as amostras foram secadas com pano macio e análises visuais nas áreas dos cortes foram realizadas. Por norma, a delaminação da pintura deve ser menor ou igual a um milímetro nas regiões dos cortes.

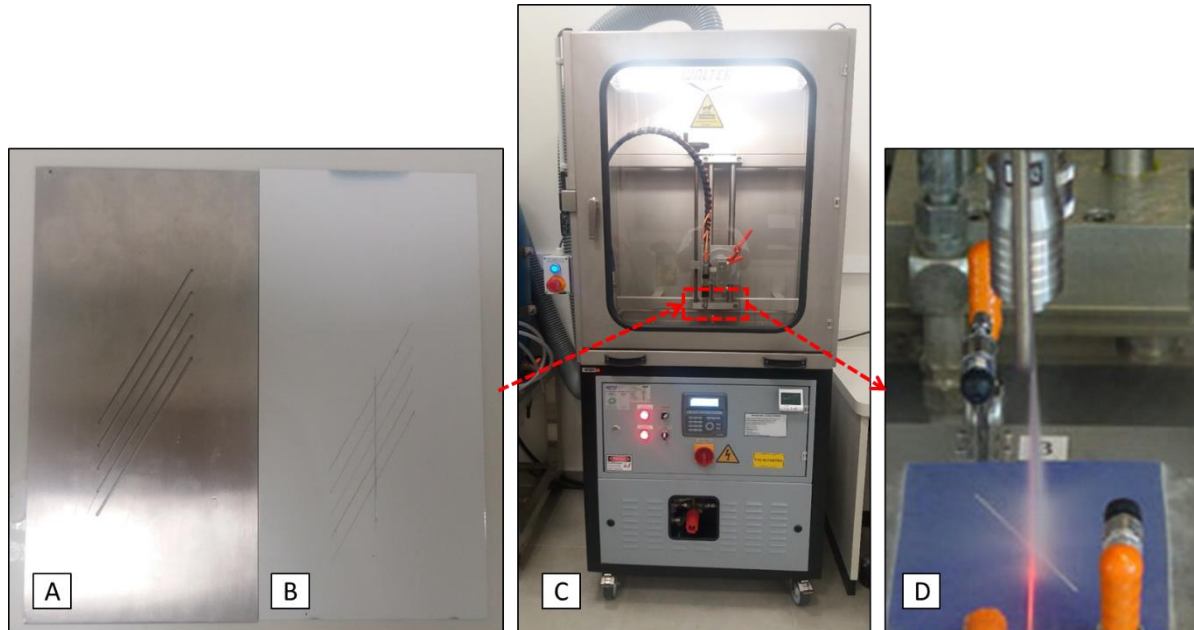


Figura 27 - Ensaio de Jato Pontual (A) Padrão para cortes (B) Amostra com superfície preparada (C) Equipamento de teste – base para o painel (D) Simulação de jato sobre a amostra (Autora, 2017)

4.4.3.5 Aderência – corte cruzado

Este ensaio é realizado para verificação da aderência dos revestimentos em relação ao substrato, bem como para a verificação da aderência entre as camadas para recobrimentos multicamadas.

A Figura 28 representa o equipamento utilizado para o ensaio, sendo que o equipamento e as definições para as lâminas de corte seguem a norma DIN EN ISO 2409.



Figura 28 - Equipamento de Corte Cruzado (MTV-MESSTECHNIK, 2017)

Antes de iniciar os ensaios, os painéis foram limpos com álcool isopropílico, tomando-se cuidado para não iniciar os ensaios antes da completa evaporação do produto. Na sequência, os cortes foram realizados com a ferramenta em ângulo de aproximadamente 90°.

Após o corte, a superfície foi limpa com auxílio de um pincel macio e na superfície foi fixada fita adesiva TESA, a qual foi pressionada firmemente contra o substrato com ferramenta de madeira. Na sequência a fita foi removida com ângulo cerca de 60° em relação ao substrato, conforme Figura 29. As avaliações foram realizadas de acordo com a norma DIN EN ISO 2409 ponto 8, descrita na Tabela 4.

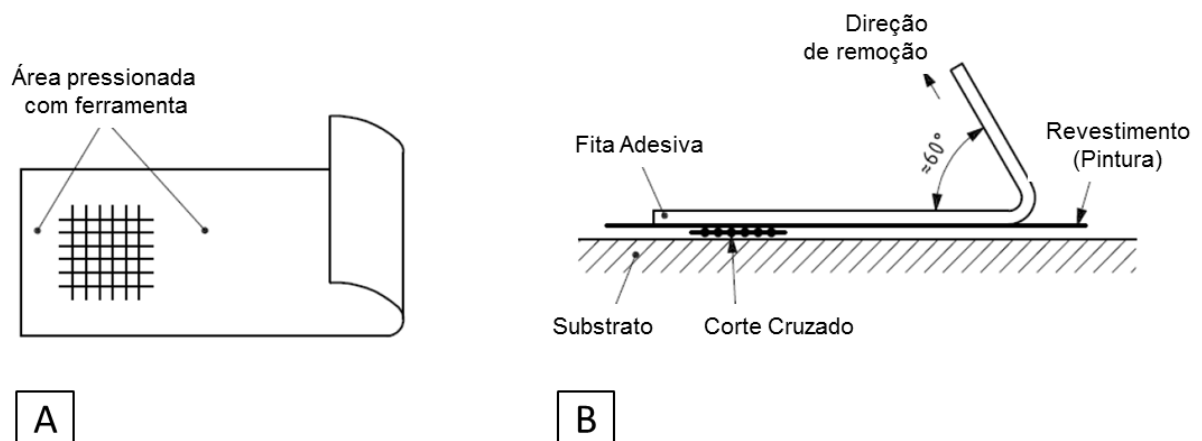
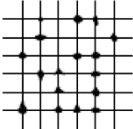
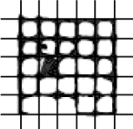
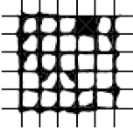
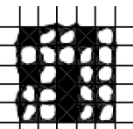


Figura 29 - Diagrama para ensaio de corte cruzado (A) Posição da fita em relação ao corte cruzado (B) Posição antes da remoção da fita (DIN EN ISO 2409)

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

As avaliações foram realizadas de acordo com a norma DIN EN ISO 2409 ponto 8, demonstrado na Tabela 4. O parâmetro de aprovação para este ensaio é grau menor ou igual a um.

Tabela 4 - Classificação do Ensaio de Corte Cruzado (DIN EN ISO 2409)

Classificação	Descrição	Aparência da Superfície Teste de corte cruzado
0	As arestas dos cortes estão completamente preservadas, nenhum dos quadrados foi deslocado.	-
1	Deslocamentos pequenos nas intersecções dos cortes. A área do corte cruzado afetada é menor que 5%.	
2	Houve deslocamentos nas intersecções e ao longo dos cortes. A área afetada está entre 5% e 15%.	
3	A pintura foi deslocada ao longo dos cortes, retirando partes internas dos quadrados em diferentes locais. A área afetada está entre 15% e 35%.	
4	Houve deslocamento ao longo dos cortes, partes grandes e quadrados inteiros foram deslocados. A área afetada está entre 35% e 65%.	
5	Qualquer deslocamento acima do grau 4.	-

4.4.3.6 Flexibilidade

Neste ensaio as peças são fixadas em um mandril cônico e curvadas sobre o mesmo a 180° em cerca de quinze segundos.

O alongamento do revestimento é medido a partir da distância da última falha no revestimento em decorrência da flexão até a extremidade de menor diâmetro do

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

mandril. Em função desta distância tem-se o valor do alongamento suportado pelo revestimento até a ruptura, uma vez que o raio do mandril muda em função da altura.

A norma utilizada para a realização deste ensaio é a ASTM D 522 – método A e o equipamento é demonstrado na Figura 30.

O parâmetro para aprovação deste ensaio é que não haja trincas ou danos no substrato após o dobramento, ou seja, o alongamento deve estar sem trincas por todo o comprimento do painel de ensaio.

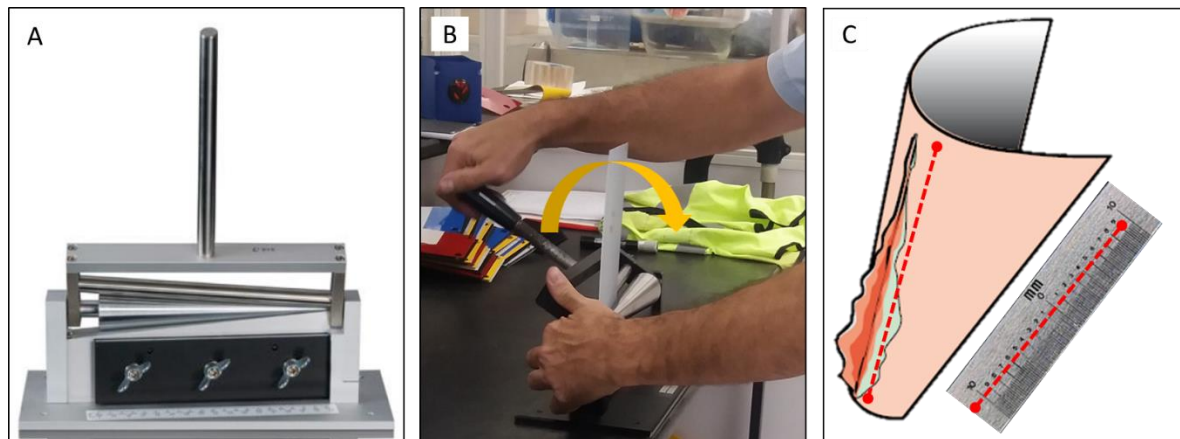


Figura 30 – Ensaio de Flexibilidade (A) Mandril Cônico (B) Metodologia de ensaio (C) simulação de rompimento do filme/ revestimento e medição da ruptura com lupa graduada (Autora, 2017)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente serão apresentados os resultados de caracterização das amostras, posteriormente os de resistência à corrosão e por último, serão analisados os resultados dos ensaios físicos de qualidade.

As figuras apresentadas neste capítulo representam os resultados médios calculados e comentados, tendo em vista que todos os ensaios foram realizados em triplicata.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1.1 Substrato – MEV e EDS

Realizaram-se os ensaios de MEV e EDS no substrato aço HDG. O ensaio de MEV, demonstrado na Figura 31, demonstrou morfologia típica dos revestimentos de zinco por HDG, de acordo com CAVALCANTE (2010).

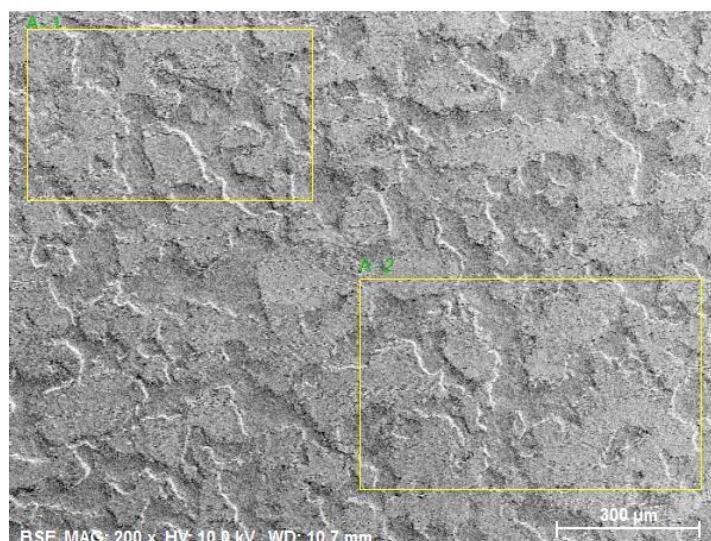


Figura 31 - Imagem de MEV: Superfície HDG – Painéis de Ensaio (Autora, 2017)

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

A Tabela 5 apresenta os resultados de EDS, realizado no painel de ensaio, N composição química da amostra verificou-se uma média de 98,1% de Zinco em peso, característico do tratamento em HDG GI discutido por CAVALCANTE (2010), no qual os resultados em questão foram de 98,8% de Zinco.

Tabela 5 - EDS – % em Peso –Painéis de Ensaio (Autora, 2017)

Espectro	Valor Médio	Valor Referência ⁽¹⁾
Zn	98,1	98,8
Al	1,0	0,7
Fe	0,5	0,5

(1) CAVALCANTE (2010)

Os ensaios de caracterização do substrato apresentaram resultados coerentes com o esperado para aço utilizado neste experimento, com aspecto e composição características do material, suportado por estudos anteriores.

5.1.2 Conjuntos Pintados

Os métodos não destrutivos para medição de espessura de camada total e por filme, cor, brilho e aspecto – casca de laranja foram realizados nos conjuntos pintados.

Na Tabela 6 estão dispostos, em unidade de micrometro (μm), os resultados médios de espessura de camada total, analisados no equipamento Fischer e as médias das espessuras de camada por filme, mensuradas no equipamento μPelt para cinco painéis de cada conjunto pintado.

Tabela 6 - Resultados Médios de Espessuras de Camada. Métodos Total Fisher e por Filme μPelt (Autora, 2017)

	Espessura Total	Espessura por filme (μm)			
		Primer	Base	Verniz	Total
CJ_PANI	43,33	6,7	17,0	22,2	45,9
CJ_FLASH	47,00	16,9	15,3	20,3	52,6
CJ_GLASURIT	49,00	19,6	16,2	20,1	55,9

O conjunto CJ_PANI possui menor quantidade de sólidos em sua composição e conseqüente menor espessura de camada. Verificou-se cerca de dez microns a menos quando comparado com o CJ_FLASH e treze microns a menos que o

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

CJ_GLASURIT. Para as camadas de base e verniz houve maior uniformidade dos resultados.

A Tabela 7 traz os resultados de desvio padrão das medições de espessura de camada, sendo que em cada linha pode-se observar os desvios dentro de um mesmo conjunto e o desvio geral considera todas as medições realizadas com todos os conjuntos. Sendo assim, é possível observar que entre os resultados por filme, o desvio padrão da camada de *Primer* é maior que os de base e verniz, impactando no desvio padrão do total. Tendo em vista que esta é a camada que não se repete entre os conjuntos pintados, então este resultado era esperado.

Tabela 7 – Desvio Padrão de Espessuras de Camada Total com equipamento Fisher e por Filme com equipamento μ Pelt (Autora, 2017)

	Espessura Total	Espessura por filme			
		<i>Primer</i>	Base	Verniz	Total
CJ_PANI	1,5	0,4	5,9	0,63	6,0
CJ_FLASH	4,4	1,6	4,2	3,45	3,9
CJ_GLASURIT	1,0	2,8	0,5	3,3	5,9
DESVIO GERAL	3,4	6,1	3,7	2,5	6,4

Os resultados de cor e brilho apresentaram pouca variação entre os *primers*. Já o CJ_PANI apresentou ΔD cerca de 43% menor e brilho cerca de 4% menor quando comparada aos *primers*, conforme Tabela 8. Ou seja, tendo em vista que quanto menor o resultado ΔD , mais próximo o painel está do padrão, então os painéis pintados com CJ_PANI apresentaram melhor resultado para cor. Já para brilho, quanto maior o resultado em UB, maior o brilho da amostra. Um resultado maior que 70UB é definido como alto brilho, padrão de indústria automotiva. Neste caso, o conjunto CJ_PANI apresentou o menor resultado de brilho.

É importante salientar que a característica de cor é bastante crítica, uma vez que não é possível alterá-la sem a repintura da peça. Já a característica de brilho, é menos crítica, pois é facilmente ajustada com polimento, atividade comumente realizada ao final do processo de pintura.

Tabela 8 - Resultados Médios de Cor e Brilho (Autora, 2017)

	Camada Fischer (μm)	Cor (ΔD)	Brilho (UB)
CJ_PANI	38	0,71	86,37
CJ_FLASH	42	1,23	89,87
CJ_GLASURIT	47	1,24	88,00

As análises de aspecto – casca de laranja foram realizadas comparando-se os resultados com os padrões da empresa automotiva na qual o trabalho foi realizado, uma vez que não há padrão definido para repinturas, quando os *primers* são utilizados.

Sendo assim, a Tabela 9 traz os valores em porcentagem, que indicam a variação dos resultados encontrados nos conjuntos pintados e o padrão sem reparo. Os parâmetros N1 e N3 são obtidos com as medições realizadas com o equipamento *wave scan* e simulam a visão humana a uma distância de um e três metros do objeto avaliado.

Tabela 9 - Resultados Médios de Aspecto – Casca de Laranja (Autora, 2017)

	Camada Fischer (μm)	N1	N3
CJ_PANI	42	8%	17%
CJ_FLASH	40	8%	17%
CJ_GLASURIT	49	17%	18%

Com os resultados acima, é possível observar que, o CJ_PANI se assemelha ao CJ_FLASH, enquanto o CJ_GLASURIT apresenta resultados em N1 piores quando comparados aos dois primeiros, ou seja, a uma distância de um metro da peça, apresenta pior aspecto visual.

Os resultados de caracterização dos conjuntos pintados demonstraram que o compósito PZn não apresenta nenhum impacto negativo quando comparado com os *primers* comerciais, apresentando os melhores resultados em relação à cor e o CJ_PANI se assemelhando ao CJ_FLASH em relação ao aspecto.

5.2 ENSAIOS DE CORROSÃO

5.2.1 Ensaios Eletroquímicos

Como ensaios eletroquímicos realizaram-se análises de OCP e Curva de Polarização Tafel para as amostras em HDG, HDG_PZn e para os conjuntos pintados CJ_PANI, CJ_FLASH e CJ_GLASURIT.

As medidas de potenciais de circuito aberto, disponíveis na Figura 32, conduziram para a obtenção do potencial de equilíbrio entre o eletrodo composto e a solução eletrolítica, que inicialmente encontrava-se livre de íons similares aos eletrodos.

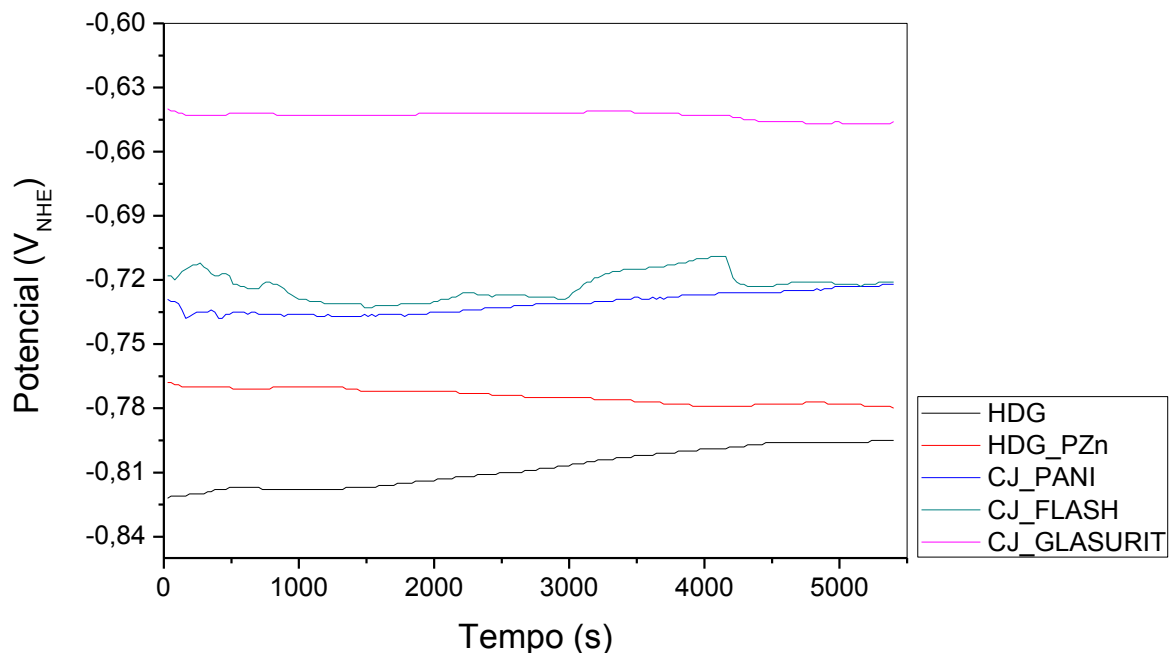


Figura 32 – OCP: Potenciais de corrosão das amostras HDG, HDG_PZn, CJ_PANI, CJ_FLASH e CJ_GLASURIT em solução de NaCl 0,5 mol/L (Autora, 2017)

Os resultados referentes aos eletrodos HDG e HDG_PZn exibiram potenciais finais de -795 e -779 mV respectivamente, demonstrando que essas superfícies se encontravam livres de proteção e, por isso, eram menos nobres quando comparadas aos demais conjuntos.

Por outro lado, os eletrodos onde estão presentes a CJ_PANI e o CJ_FLASH, compondo os conjuntos pintados, tendem ao mesmo valor de potencial de corrosão

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

com valores finais de -722 e -721 mV respectivamente. São bem mais nobres do que os anteriores, porém, menores em relação ao CJ_GLASURIT que finalizou o ensaio com um potencial de -646 mV.

Nos casos dos conjuntos pintados é admissível que os produtos insolúveis de corrosão permaneçam depositados no interior do corte, protegendo e tornando o potencial semelhante aos mais nobres. Isto ocorre com maior facilidade no caso do CJ_GLASURIT, já que nos outros dois percebe-se a permeabilidade do PZn e a probabilidade de hidrólise do acetato de butila, componente do FLASH *primer*.

Para as curvas de polarização Tafel, observa-se na Figura 33 que em todos os casos as correntes tendem a se estabilizar a partir de potenciais superiores a 0,5 V, sendo que as correntes relativas às amostras HDG e a HDG_PZn encontram-se bastante superiores quando comparadas aos três conjuntos pintados. Outro fato concordante com isso, refere-se aos potenciais de equilíbrio para HDG e CJ_PANI que aparecem destacadamente menores. Esses resultados podem ser explicados em função da longa exposição ao meio corrosivo por parte do HDG e pela permeabilidade proporcionada pelo CJ_PANI. Desta forma, o material metálico permanece suscetível à corrosão desde os primeiros contatos com a solução.

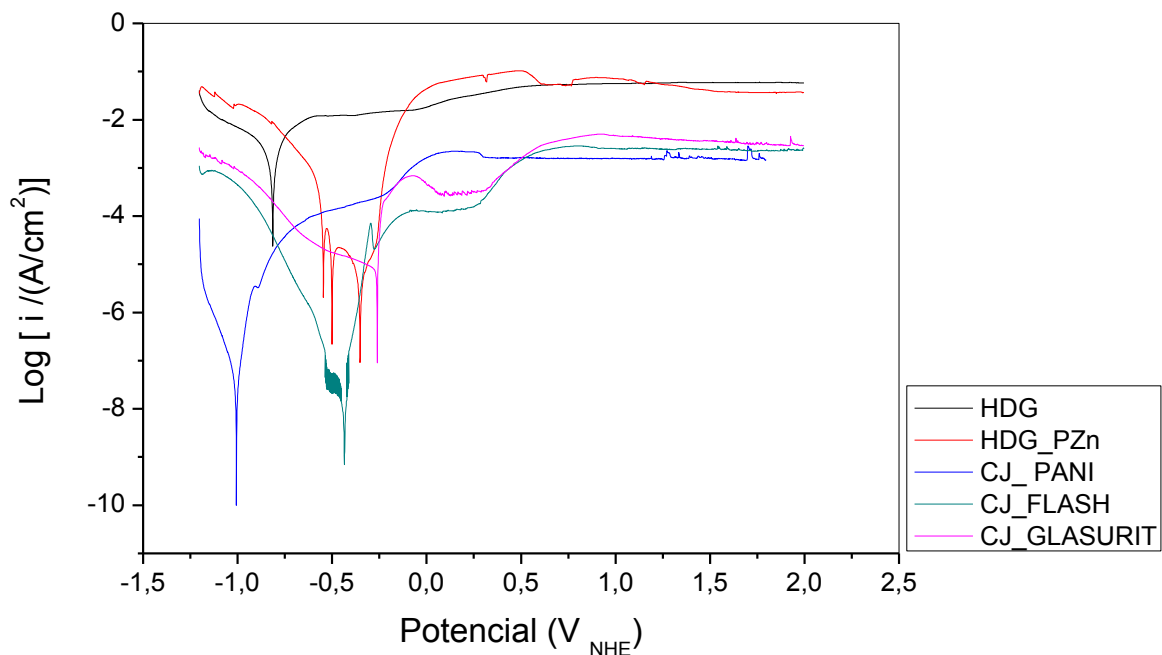


Figura 33 – Curva de Polarização Tafel para as amostras HDG, HDG_PZn, CJ_PANI, CJ_FLASH e CJ_GLASURIT em solução de NaCl 0,5 mol/L (Autora, 2017)

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

Para os três conjuntos pintados, verifica-se ainda que as correntes se estabilizam em valores muito próximos e os potenciais aparecem crescentes na ordem CJ_PANI, CJ_FLASH e CJ_GLASURIT.

Para as menores correntes, estabilizadas acima de 0,5 V, é possível ponderar que alguns revestimentos podem ser tolerantes a pequenos defeitos, nos quais se verificam uma substituição da cobertura originalmente aplicada, por produtos insolúveis do sistema. Considerando que o corte no revestimento forma um sistema que se assemelha à uma célula eletroquímica, em especial, à uma célula em fresta, oclusa, a movimentação do eletrólito é bastante limitada. E, nesse tipo de sistema, as concentrações iônicas tornam-se muito elevadas no interior da fresta, fazendo com que aqueles produtos insolúveis passem a atuar como protetores de corrosão, promovendo a estabilização do processo e conseqüentemente da corrente associada a ele.

5.2.2 Ensaio de Corrosão Cíclica

Conforme descrito no item 4.4.2.2, o ensaio de corrosão cíclica foi realizado de acordo com a DIN EN ISO 11997-1. Foram realizados cortes transversais nos painéis e estes foram submetidos a dez ciclos de névoa salina, umidade constante e recuperação à temperatura ambiente.

Após o ensaio, os painéis passaram pelo processo de limpeza com água corrente e foram avaliados em relação à corrosão generalizada. De acordo com Figura 34, é possível verificar que não houve corrosão generalizada em nenhum dos conjuntos pintados.

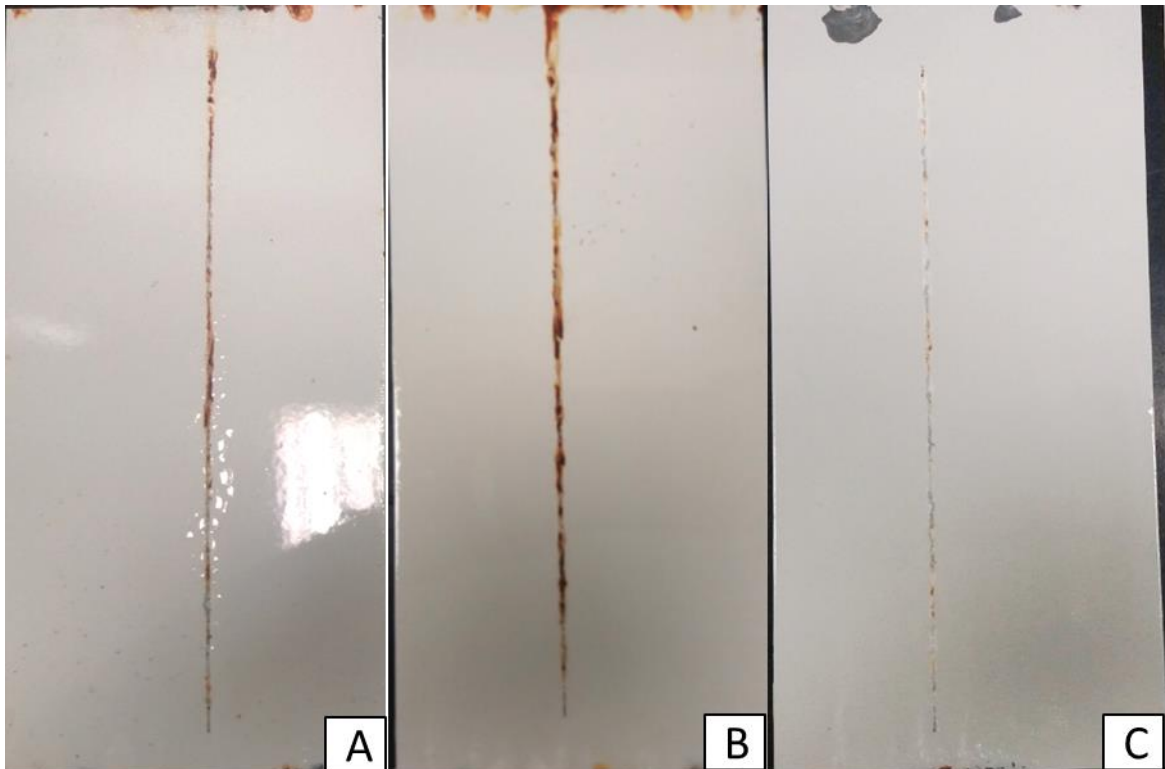


Figura 34 - Painéis de Ensaio de Corrosão Cíclica (A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)

Na sequência, a película de tinta sem aderência no entorno do corte transversal foi removida com uma espátula sem corte e o deslocamento foi mensurado de acordo com a (Equação 7). Os resultados são apresentados na Tabela 7 e é possível verificar na Figura 35 a área na qual os revestimentos sem aderência foram removidos, mantendo o substrato aparente.

Tabela 10 - Resultados Médios do Ensaio de Corrosão Cíclica (Autora, 2017)

	Camada Fischer (μm)	Corrosão Cíclica (mm)	Mínima (mm)	Máxima (mm)
CJ_PANI	53	41,3	22,5	62,5
CJ_FLASH	62	43,5	27,5	67,5
CJ_GLASURIT	55	29,4	12,5	57,5
<i>Objetivo: ≤ 40 mm</i>				

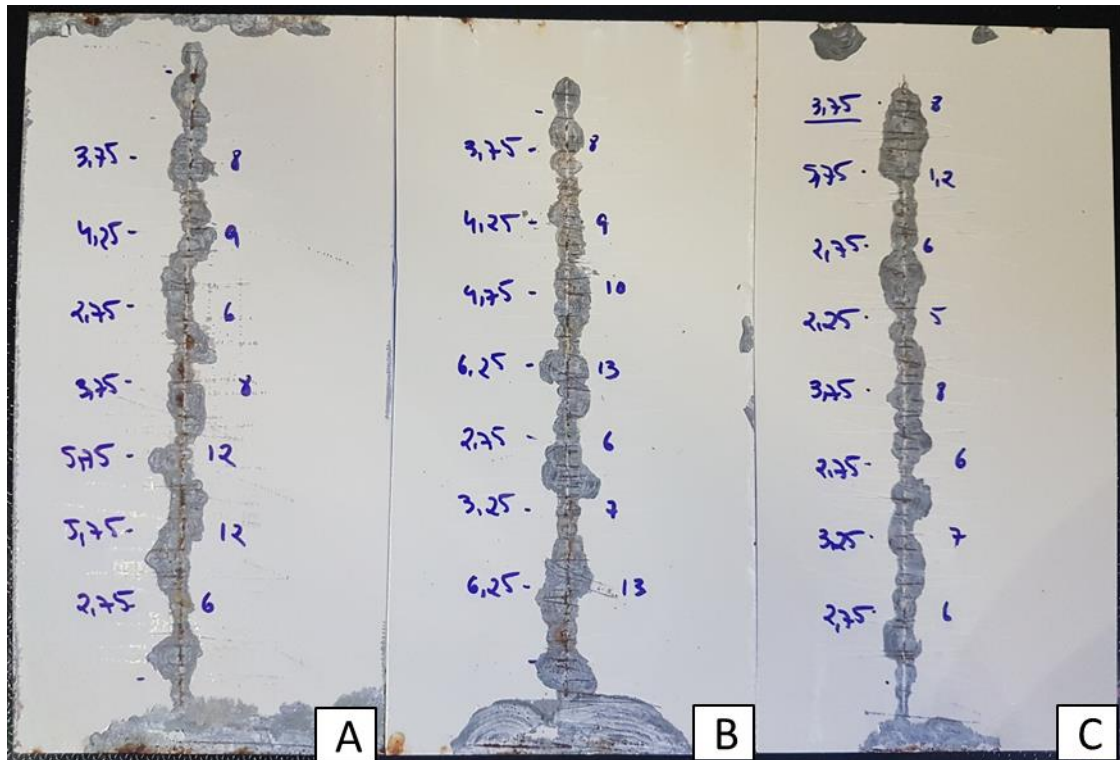


Figura 35 - Painéis de Ensaio de Corrosão Cíclica – avaliação de grau de corrosão (A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)

Os parâmetros para avaliação deste ensaio são grau zero para corrosão generalizada e migração menor que quatro milímetros. Sendo assim, todas as tecnologias foram aprovadas em relação à corrosão generalizada, contudo, somente o CJ_GLASURIT apresentou migração menor que quatro milímetros. O CJ_PANI obteve melhor resultado, quando comparado ao CJ_FLASH, com comportamento mais uniforme em relação ao início do corte e deslocamentos menores.

5.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA FÍSICA

Como comentado anteriormente, a indústria automotiva vem buscando ao longo dos anos tratamentos superficiais que agreguem ao produto o aspecto e a resistência à corrosão. Além disso, há a exigência à resistência física, devido aos diversos aspectos, como colisões e batidas de pedras.

Nesse sentido, seguem os resultados dos ensaios de Umidade, Batida de Pedra, Impacto Pontual, Resistência à Pressão de Jato de Água e Flexibilidade.

5.3.1 Ensaio de Umidade

Este ensaio foi realizado com 100% de umidade e 40°C por dez dias e os parâmetros estabelecidos para avaliação são: brilho, cor e empolamento por análise visual e aderência por ensaio de corte cruzado. Lembrando que os resultados são considerados satisfatórios quando não há alteração de brilho e cor, não há a presença de empolamentos e o grau de aderência obtido seja maior ou igual a um.

Após a finalização do ensaio, as amostras foram limpas, secas e os aspectos visuais foram analisados comparando-se com uma amostra a qual não foi submetida ao ensaio. Assim, observou-se visualmente que em nenhum dos conjuntos pintados houve alteração de brilho e cor. Adicionalmente, avaliou-se a presença de empolamentos na superfície da tinta e de acordo com a área empolada, estimou-se a porcentagem de empolamento para cada amostra. Uma hora após o término do ensaio, realizou-se análise de corte cruzado.

Na Tabela 11 estão os resultados das avaliações de empolamento e corte cruzado, sendo que para serem aprovados os painéis não devem apresentar empolamento e devem ter grau de aderência menor ou igual a um. Os painéis pintados com CJ_PANI foram bastante afetados, absorvendo grande parte da umidade com média de 50% de empolamento na área total dos painéis, e conseqüentemente, perdendo a aderência do filme de tinta. Os CJ_FLASH também sofreram os efeitos da umidade, apresentaram empolamento médio de 26% das áreas dos painéis e tiveram perda de aderência. Apesar de estarem melhores quando comparados com os CJ_PANI, os CJ_FLASH também foram reprovados de acordo com os parâmetros estabelecidos pela indústria.

Os CJ_GLASURIT apresentaram uma média de 3% de empolamento, distribuídos mais nas bordas dos painéis. Apresentaram classificação de aderência em corte cruzado de um. Sendo assim, os conjuntos pintados CJ_GLASURIT estão reprovados devido ao empolamento.

Na Figura 36 é possível observar os resultados de corte cruzado realizado nos conjuntos pintados. Ainda, os conjuntos pintados devem ser reavaliados após um intervalo de 24 horas, para verificar se houve recuperação dos filmes no caso de empolamento. Contudo, não houve alteração na condição dos painéis para nenhuma das tecnologias avaliadas.

Tabela 11 - Resultados Médios Ensaio de Umidade (Autora, 2017)

	Camada Fischer (μm)	Empolamento (<i>Blistering</i>)	Corte Cruzado
CJ_PANI	45	50%	5
CJ_FLASH	50	26%	3
CJ_GLASURIT	54	3%	1

Objetivo Empolamento: 0%
Objetivo Aderência: \leq GT1

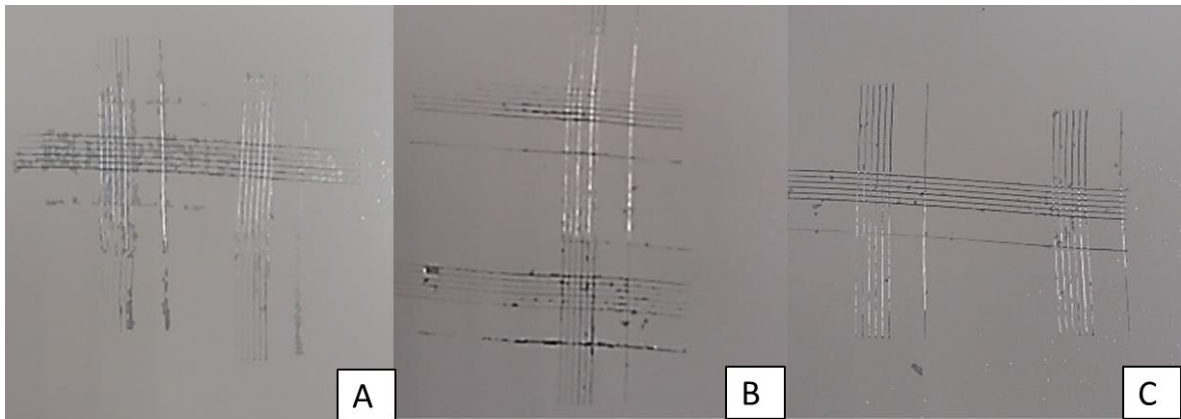


Figura 36 - Painéis de Ensaio de Umidade – Avaliação de Empolamento e Corte Cruzado (A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)

5.3.2 Batida de Pedra e Corte Cruzado

Os ensaios de aderência por batida de pedra e corte cruzado foram realizados nos mesmos painéis, sendo que cada ensaio foi realizado em área equivalente à metade do painel.

Os resultados são apresentados na Tabela 12 e as Figuras Figura 37 e Figura 38 apresentam os painéis ensaiados para os três conjuntos pintados.

Os ensaios de batida de pedra apresentaram o mesmo grau de aderência, comparando-se os três conjuntos pintados. Os resultados foram enquadrados em grau dois e foram aprovados.

Já para os ensaios de aderência por corte cruzado, apesar de todos os conjuntos pintados também apresentarem resultados aprovados, os painéis pintados com o conjunto pintado CJ_PANI apresentaram desempenho inferior aos *primers*, com classificação grau um. Os conjuntos CJ_FLASH e CJ_GLASURIT tiveram classificação igual a grau zero.

Tabela 12 - Resultados Médios de Batida de Pedra (Autora, 2017)

	Camada Fischer (μm)	Batida de Pedra	Corte Cruzado
CJ_PANI	37	2	1
CJ_FLASH	38	2	0
CJ_GLASURIT	51	2	0

Objetivo Batida de Pedra: \leq GT2,5
Objetivo Aderência: \leq GT1

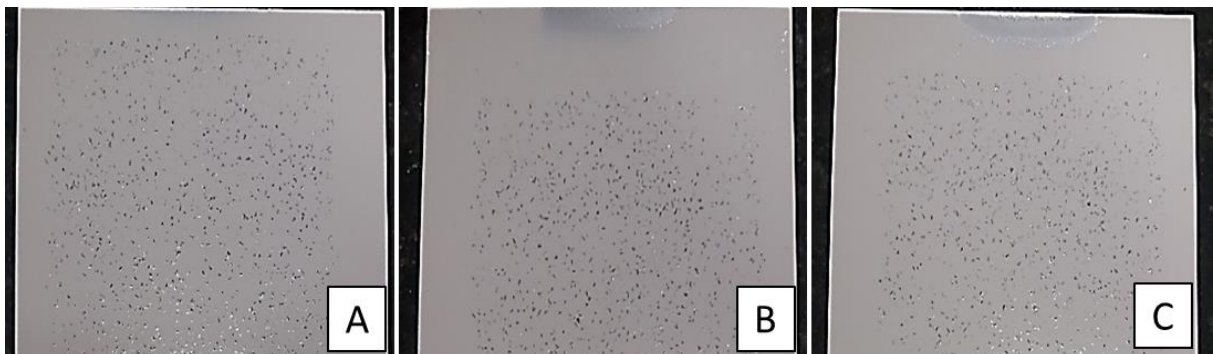


Figura 37 - Painéis de Ensaio de Batida de Pedra
(A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)

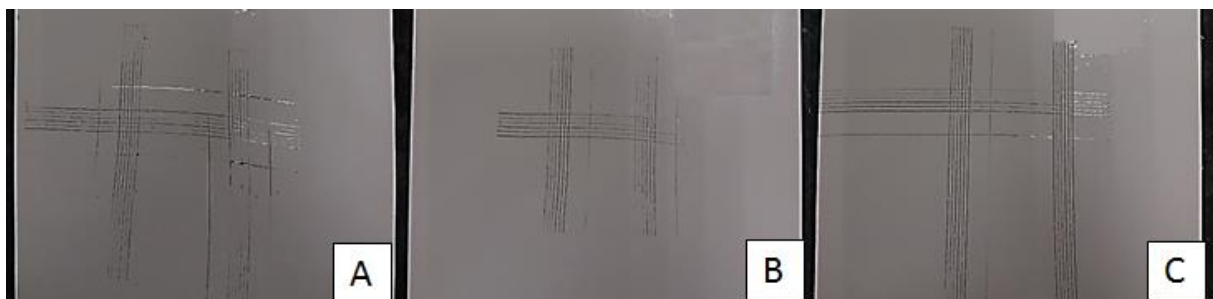


Figura 38 - Painéis de Ensaio de Corte Cruzado
(A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)

Os parâmetros para aprovação das amostras para os ensaios realizados são graus 2,5 e 1 respectivamente. Desta forma, todas as tecnologias foram aprovadas.

5.3.3 Resistência à Pressão de Jato de Água e Impacto Pontual

Os ensaios de resistência à pressão de jato de água e Impacto pontual foram realizados em um mesmo painel de ensaio, e os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados Médios de Resistência à Pressão de Jato de Água e Impacto Pontual (Autora, 2017)

	Camada Fischer (μm)	Pressão Jato de Água	Impacto Pontual
CJ_PANI	30	4	0
CJ_FLASH	42	3	0
CJ_GLASURIT	49	0	0

Objetivo Pressão Jato de Água: $\leq 1 \text{ mm}$
Avaliação Impacto Pontual: =0

Os painéis ensaiados estão representados na Figura 39, na qual se verifica o ensaio de impacto pontual na parte superior dos painéis e o ensaio de pressão em jato de água na parte inferior, bem como os cortes paralelos e transversais realizados para este ensaio.

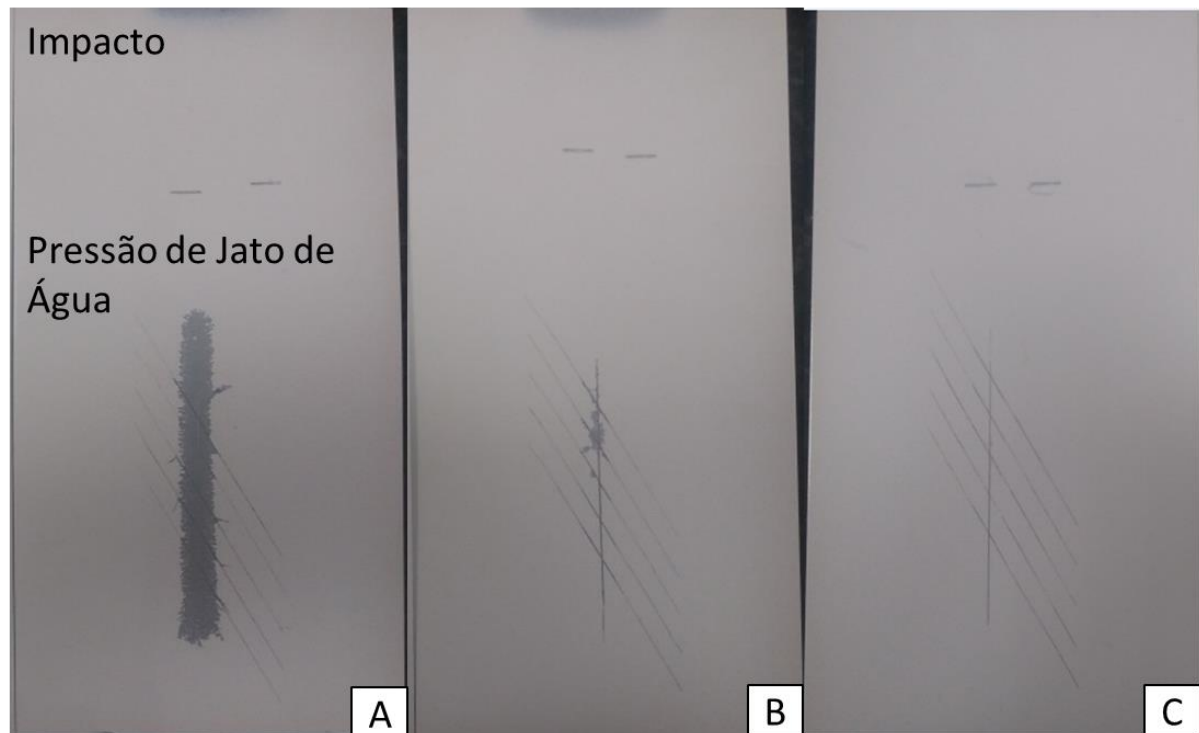


Figura 39 - Painéis de Ensaio de Impacto Pontual (Superior) e Resistência à Pressão de Jato de Água (Inferior) (A) CJ_PANI, (B) CJ_FLASH e (C) CJ_GLASURIT (Autora, 2017)

Nos ensaios de resistência à pressão de jato de água os CJ_PANI tiveram resultados inferiores, quando comparados com CJ_FLASH e CJ_GLASURIT. Nestes conjuntos pintados, o deslocamento ocorreu de forma uniforme por toda a extensão do corte transversal. O CJ_FLASH apresentou também deslocamento. Sendo assim,

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

somente CJ_GLASURIT foi aprovado, sem deslocamento - o parâmetro para aprovação é de deslocamento menor ou igual a um milímetro.

Nos ensaios de aderência por impacto pontual não é permitido haver nenhum grau de deslocamento. Como não houve deslocamento em nenhum dos painéis pintados, então todos foram aprovados.

5.3.4 Flexibilidade

Os ensaios de flexibilidade foram realizados com o objetivo de verificar elasticidade para deformação dos filmes de tinta em conjunto com o substrato. Conforme Tabela 14, os conjuntos pintados CJ_PANI, CJ_FLASH e CJ_GLASURIT foram aprovados, ou seja, os filmes não romperam após a deformação. A Figura 40 demonstra o ensaio e a zona crítica para avaliação após a dobra.

É importante salientar que o rompimento dos filmes após o ensaio de flexibilidade é comumente correlacionado com problemas das primeiras pinturas, neste caso o PZn e os *primers*. Sendo assim, a PZn, material em avaliação neste trabalho, apresentou ótimo desempenho na incorporação com o substrato e demais camadas de tinta.

Tabela 14 - Resultados de Flexibilidade (Autora, 2017)

	Camada Fischer (μm)	Flexibilidade
CJ_PANI	34	Aprovado
CJ_FLASH	38	Aprovado
CJ_GLASURIT	45	Aprovado
Avaliação: Aprovado/ Reprovado		

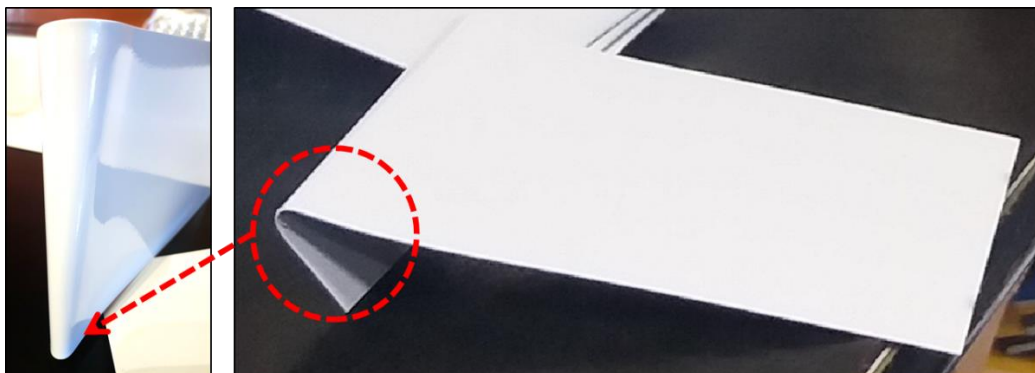


Figura 40 - Ensaio de Flexibilidade – Zona Crítica de Análise (Autora, 2017)

5.4 COMPILAMENTO DE RESULTADOS

A Figura 41 apresenta um compilamento dos resultados apresentados anteriormente, na qual é possível correlacionar de forma qualitativa os ensaios realizados com os conjuntos pintados e o atendimento às especificações.

ENSAIOS \ CONJUNTOS		CJ_PANI	CJ_FLASH	CJ_GLASURIT
Caracterização	Espessura de camada	Reprovado, porém próximo ao especificado	Aprovado	Aprovado
	Brilho	Aprovado	Aprovado	Aprovado
	Cor	Aprovado - Muito bom	Aprovado	Aprovado
	Aspecto	Aprovado - Muito bom	Aprovado - Muito bom	Aprovado
Resistência à Corrosão	OCP	Reprovado, porém próximo ao especificado	Reprovado, porém próximo ao especificado	Aprovado - Muito bom
	Curva de Polarização	Reprovado, porém próximo ao especificado	Reprovado, porém próximo ao especificado	Aprovado - Muito bom
	Ensaio Cíclico	Reprovado, porém próximo ao especificado	Reprovado	Aprovado - Muito bom
Resistência Física	Umidade	Reprovado	Reprovado, porém próximo ao especificado	Aprovado
	Batida de Pedra	Aprovado - Muito bom	Aprovado - Muito bom	Aprovado - Muito bom
	Corte Cruzado	Aprovado - Muito bom	Aprovado - Muito bom	Aprovado - Muito bom
	Jato de Água	Reprovado	Reprovado, porém próximo ao especificado	Aprovado - Muito bom
	Imapcto Pontual	Aprovado - Muito bom	Aprovado - Muito bom	Aprovado - Muito bom
	Flexibilidade	Aprovado - Muito bom	Aprovado - Muito bom	Aprovado - Muito bom

Legenda:



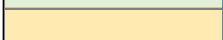

	Aprovado - Muito bom
	Aprovado
	Reprovado, porém próximo ao especificado
	Reprovado

Figura 41 - Compilamento de Resultados (Autora, 2017)

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho o compósito de Polianilina Melamina com nanopartículas de Zinco foi analisado em revestimentos multicamadas utilizados para processos de retoque em indústrias automotivas e posteriormente comparados a *primers* comerciais, com o objetivo de avaliar a compatibilidade do compósito com os processos já implementados e a respectiva resistência em relação aos aspectos visuais, resistência à corrosão e resistência física. Com base nos resultados obtidos, as conclusões são:

- A espessura de camada aplicada do CJ_PANI é em média 10 μ m menor, quando comparada com os conjuntos CJ_FLASH e CJ_GLASURIT.
- Para os aspectos visuais, cor, brilho e aspecto, os CJ_PANI apresentaram comportamento semelhantes aos pintados com CJ_FLASH e CJ_GLASURIT.
- A resistência à corrosão apresentou resultados diferentes entre os três conjuntos pintados, nos quais o CJ_PANI obteve resultado intermediário entre os conjuntos CJ_FLASH e CJ_GLASURIT.
- Os ensaios de corrosão eletroquímicos corroboraram com o ensaio cíclico, nos quais o conjunto CJ_PANI apresentou resultados intermediários entre os conjuntos com primers comerciais.
- Nos ensaios de resistência física à seco os conjuntos pintados apresentaram resultados similares. Contudo, para os ensaios úmidos (umidade e jato de água), observou-se maior susceptibilidade à danos do conjunto pintado com CJ_PANI.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos, seguem sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar novos ensaios utilizando a Polianilina sem as nanopartículas de Zinco, para avaliar a influência deste metal nos resultados obtidos.
- Realizar novos ensaios com conjuntos pintados, aumentando a espessura de camada do compósito PZn, com o objetivo de aumentar à resistência física do revestimento total.
- Variar formas de aplicação do conjunto CJ_PANI, com o objetivo de facilitar a aplicação em campo, por operadores da indústria.
- Avaliar aspectos de compatibilidade do compósito PZn com preparadores de superfícies e promotores de aderência.
- Estudar técnicas e processos com o objetivo de melhorar à resistência à umidade do compósito PZn.
- Avaliar a incorporação do compósito PZn aos primers comerciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMADA, G. F., **Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores**. Dissertação (Mestrado em Ciências – Físico Química) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ALMEIDA, M.; ELISABETE, M. **Guia sobre proteção anticorrosiva na indústria automóvel**. Editora Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, 255 p. Lisboa, 2000.

ALVARENGA, E. A.; MOREIRA, J. G.; BUONO, V. T. L. **Resistencia a corrosão de aços eletrolvanizados fosfatizados e pintados**. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, v.4, n.2, p. 21-26, 2007.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). Corrosion. In: *Metals Handbook*, vol. 13, p. 243-244, 1992.

ANFAVEA – Séries temporais, disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/tabelasnovos.html>>, Acesso em Fevereiro, 2017.

APPLEMAN, B. R. **Cyclic accelerated testing: The prospects for improved coating performance evaluation**. *Journal of Protective Coatings & Linings*, Vol 6, n. 11 (1989) p. 71-79, 1989.

ASSUMPÇÃO, R.L. Resistência à corrosão da Camada Martensítica formada na **superfície do aço inoxidável ferrítico 409 tratado por SHTPN**. 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 74p.

ASSIS, S. L., **Estudo Comparativo de Ensaios Acelerados para Simulação da Corrosão Atmosférica**. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

AZEVEDO, M.S. **Contribuição ao desenvolvimento de processos químicos incentivados por micro-ondas, para produção de resinas alquídicas com hidrolisado de PET pós-consumo**. 2010, Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 149p.

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas

AZNAR, A. C.; PARDINI, O. R.; AMALVY, J.I. **Glossy topcoat exterior formulations using water-based polyurethane/ acrylic hybrid binders**. Progress in Organic Coatings 55 (2006) 43-49.

BERTON, E. M. **Efeito das temperaturas de têmpera e de revenido na resistência à corrosão da camada martensítica de alto nitrogênio produzida por shtpn sobre o aço AISI 409**, 2014, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 114p.

BREPOHL, D. C. C. S. **Caracterização das camadas formadas no processo de galvanização à quente sobre uma chapa de aço livre de intersticiais**, 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 90p.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica, princípios, métodos e aplicações**. Coimbra, Portugal: Almedina, 1996.

BYK – Equipamentos de ensaios de aderência, disponível em: <<https://www.byk.com/en/instruments/products/dry-coatings/adhesion-testers.html>>, Acesso em Outubro, 2017.

CAVALCANTE, T. S. L. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Revestidos ou não com Zinco Fosfatizados e Pintados**, 2010, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 88p.

CRUZ, C.M.G.S., **Atividade do composto polianilina/melamina/zinco na proteção da corrosão metálica**. Projeto de Pesquisa/ Pós Doutorado. Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, 2015.

DEVOS, P.; BAZIARD, Y.; RIVES, B.; MICHELIN, P. **Adherence evaluation of paint coatings using a three point flexure test and acoustic emission**. Journal of applied polymer Science. vol: 81 (2001) 1848 -1857.

DOMENICO, J. D.; HENSHAW. P. **The effects of basecoat bell application parameters on elements of appearance for an automotive coatings process**. Journal of Coating technology. Vol 9. (2012) p. 675-686.

DOMINGUES, H. C. N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico**, 2010, Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 211p.

FAHLMAN, M., JASTY, S., EPSTEIN, A. J., **Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study**, Synthetic Metals, 85 (1997), 1323-1326.

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas

FOSTER, G.M.; RITCHIE, S.; EVANS, K.E.; LOWE, C.; **Controlled relative humidity testing for the characterization of the brittle-tough and glass transition temperatures of coil coating paint films**. Progress in Organic Coatings 51 (2004) 244–249.

FURTADO, P. **Pintura Anticorrosiva dos Metais**. 1a Edição. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. Rio de Janeiro, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4a Edição. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. Rio de Janeiro, 2003.

GOMES, A. C. T. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NAHCO_3 e CO_2** , 2005, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná, 135 p.

GOMEZ, O; PERALES, E.; CHORRO, E.; BURGOS, F. J.; VIQUEIRA, V.; VILASECA, M.; MARTINEZ-VERDÚ, F. M.; PUJOL, J. **Visual and instrumental assessments of color differences in automotive coatings**. Color research and application, 41 (2016) 384-391.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. Maxwell Publishing Company. New York, 1991.

JURGETZ, A. **Automotive paint performance**. Metal Finishing, October 1995, p. 53-55.

KANG E. T.; TING Y. P.; NEOH K. G.; TAN K. L. **Spontaneous and sustained gold reduction by polyaniline in acid solution**. Polymer, 34 (1993) 4994–4996.

KOWALSKI, D; UEDA M.; OHTSUKA, T. **Self-healing ion perm selective conducting polymer coating**. Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 7630–7633.

LEBOZEC, N; BLANDIN, N.; THIERRY, D. **Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion**. Materials and Corrosion 2008, 59, No. 11.

LEBOZEC, N; THIERRY, D. **Influence of climatic factors in cyclic accelerated corrosion test towards the development of a reliable and repeatable accelerated corrosion test for the automotive industry**. Materials and Corrosion 2010, 61, No. 10.

LEBOZEC, N; THIERRY, D. **Influence of test parameters in an automotive cyclic test on the corrosion and mechanical performance of joined materials**. Materials and Corrosion 2015, 66, No. 10.

LUCKENEDER, G, FLEISCHANDERL, M, STECK, T, STELLNBERGER, K, FADERL, J, SCHUERZ, S; MORI, G. **Corrosion Mechanisms and Cosmetic Corrosion Aspects of Zinc-Aluminium-Magnesium and Zinc-Chromium Alloy Coated Steel Strip**. BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte V. 157 (3) (2012) 121-125.

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas

MAINIER, F.B.; LETA, F. R. **O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas Compatíveis com o meio ambiente.** XXIX Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia – COBENGE, Porto Alegre, 2001.

MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades.** Quím. Nova, 19 (1996) 388p.

MAST - Catálogo casca de laranja, disponível em: <<http://www.mastcom.com.br/arquivos/casca-de-laranja.pdf>>, Acesso em Setembro, 2016.

MAST - Catálogo cor metálica, disponível em: <<http://www.mastcom.com.br/arquivos/cor-metalica.pdf>>, Acesso em Setembro, 2016.

MAST - Catálogo cor sólida, disponível em: <<http://www.mastcom.com.br/arquivos/cor-solida.pdf>>, Acesso em Setembro, 2016.

MAST - Catálogo testes físicos, disponível em: <<http://www.mastcom.com.br/arquivos/cor-solida.pdf>>, Acesso em Outubro, 2017.

MARQUES, R. J. A. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços IF Revestidos com Zn e Ligas de Zn-Fe Destinados à Indústria Automobilística.** 2008, Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 132 p.

MILJAN, M. **Environmental testing of cyclic weather exposures in automotive coatings: the view from the test lab.** Quality, 2015, 54.3: p24.

Minato S. **Color and gloss.** J Color Sci Assoc Jpn, 4 (1979) 29–30.

MOON, J. L.; LEE, Y. H.; KIM, H. J.; NOH, S. M.; NAM, J. H. **Synthesis of elastomeric polyester and physical properties of polyester coating for automotive pre-primed system.** Progress in Organic Coatings 75 (2012) 65-71.

Mori, J, Kubota, H, Shigenaga, T, Yamane, T, Kanda, T, Ohzeki, T, Ikeda, A, Tsuneoka, T, **Development of High Quality Appearance Basecoat.** Rev. Auto. Eng., 29 (2008) 97.

MTV-MESSTECHNIK – Cross Cut Test MTCC 3000-1, disponível em: <<http://webshop.mtv-messtechnik.de/MTCC3000-1>>, Acesso em Junho, 2017.

NAM, T. H; KWON, M. S.; KIM, J. G. **Mechanism of Corrosion Fatigue Cracking of Automotive Coil Spring Steel.** Met. Mater. Int., Vol. 21, N°6 (2015) 1023-1030.

NOBREGA, M. M.; MARTINS, V. L., TORRESI, R.; TEMPERINI, M. L. A. **One-Step Synthesis, Characterization, and Properties of Emeraldine Salt Nanofibers Containing Gold Nanoparticles,** J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 4267 – 4274.

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas

Norma ASTM D1654. Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens to Corrosive Environments, 2008.

Norma ASTM D 522. Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens to Corrosive Environments, 2001.

Norma DIN EN ISO 2409. Deutsches Institut für Normung, 2013.

Norma DIN EN ISO 4628-2. Deutsches Institut für Normung, 2016.

Norma DIN EN ISO 6270-2 CH. Deutsches Institut für Normung, 2005.

Norma DIN EN ISO 11997-1. Deutsches Institut für Normung, 2005.

Norma DIN EN ISO 16925. Deutsches Institut für Normung, 2014.

Norma DIN EN ISO 20567. Deutsches Institut für Normung, 2014.

Norma DIN 55996-2. Deutsches Institut für Normung, 2002.

PAGOTTO, J.F.; RECIO, F.J. MOTHEOA, A.J; HERRASTI, P. **Multilayers of PAni/n-TiO₂ and PAni on carbon steel and welded carbon steel for corrosion protection.** Surface & Coatings Technology, 289 (2016) 23-28.

PARANHOS, R. M. V. - **Caracterização De Fases Intermetálicas Presentes Em Aço Galvanizado Por Imersão A Quente Com Tratamento Metálico Do Revestimento Metálico.** 2010, Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 112p.

QUEIROZ, F. M.; COSTA, I. **Electrochemical, Chemical and Morphological Characterization of Galvannealed Steel Coating.** Surface & Coatings Technology, Vol. 201 (2007) 7024-7035.

RADOMAN, T.S.; DZUNUZOVIC, J.V.; GRGUR, B.N.; GVOZDENOVIC, M.M.; JUGOVI, B.Z.; MILICEVIC, D.S.; DZUNUZOVIC, E. S. **Improvement of the epoxy coating properties by incorporation of polyaniline surface treated TiO₂ nanoparticles previously modified with vitamin B6.** Progress in Organic Coatings 99 (2016) 346-355.

RAJASEKHARAN; V.; STALIN, T.;VISWANATHAN, S.; MANISANKAR,P. **Electrochemical Evaluation of Anticorrosive Performance of Organic Acid Doped Polyaniline Based Coatings.** International Journal of Electrochemical Science 8 (2013) 11327 - 11336.

RAMAMURTHY, A.C.; LORENZEN, W.I. BLESS, S.J. **Stone impact damage to automotive paint finishes: an introduction to impact physics and impact induced corrosion.** Progress in Organic Coatings 25 (1994) 43-71

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas

RANJBAR, Z.; MORADIAN, S. **Influence of substrate on the cathodic electrodeposition behavior of waterborne epoxy resins.** Progress in Organic Coatings, 54 (2005) 292-295.

ROSA, R.L. **Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrência prematura de oxidação branca.** 2009, Dissertação (Mestrado em Engenharia, Mobilidade Profissional, Especialidade Siderúrgica) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 65p.

REIS, F. M., **Fosfatização.** São Paulo: Chemetall, 2000.

ROTH, S.; GRAUPNER, W., **Conductive polymers: evaluation of industrial applications,** Synthetic Metals, 57 (1993), 3623-3631.

SAKAE, F.; MIZUNO D. **Corrosion and corrosion test methods of zinc coated steel sheets on automobiles.** Journal Corrosion Science, 49 (2007) 211–219.

SEEGMILLER, J. C.; DA SILVA, J. E. P.; BUTTRY, D.A.; TORRESI, S.I.C.; TORRESI, R.M. **Mechanism of Action of Corrosion Protection Coating for AA2024-T3 Based on Poly(aniline)-Poly(methylmethacrylate) Blend.** Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) 45-53.

SPENGLER, E.; MARGARIT, I.C.P; MATTOS, O.R. **On the relation between adherence of a paint film and corrosion protection.** Electrochemical Acta, Vol. 38, No. 14, (1993) pp. 1999-2103.

STREIBERG, H. J.; DÖSSEL, K. F. **Automotive Paints and Coatings.** 2ª ed. Alemanha, WILEY-VCH, 2008.

SODRÉ, E. **Carros de cores vivas ganharão espaço, diz pesquisa; vermelho está em alta.** Folha de São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/sobretudo/rodas/2016/06/1785549-carros-de-cores-vivas-ganharao-espaco-diz-pesquisa-vermelho-esta-em-alta.shtml>>, Acesso em Maio, 2017.

SUAY, J.J.; RODRIGUEZ, M.T.; RAZZAQ, K.A.; CARPIO, J.J.; SAURA, J.J. **The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy.** Progress in Organic Coatings 46 (2003) 121–129.

TAKAGI, A., SATO, S., BABA, G. **Prediction of Spectral Reflectance Factor Distribution of Color-Shift Paint Finishes.** Color Research and Application 32 (2007) 378-387.

TALLMAN, D. E., SPINKS, G., DOMINIS, A., WALLACE, G. G., **Electroactive conducting polymers for corrosion control part 1: general introduction and a review of nonferrous metals,** Journal of Solid State Electrochemistry (2002), 73-84.

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, 2ª ed, São Paulo: Edusp, 2005.

TRIDAPALLI, C.W. **Estudo Comparativo De Metodologias De Ensaio Acelerados De Corrosão Por Frestas Nas Ligas De Aço Inox Aisi 430 E Aisi 304**. 2011, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 116p.

TRAVASSOS, R.L. **Avaliação de penetração de banhos de pintura em áreas fechadas com pequenas distâncias entre chapas**. 2011, Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) Programa de Pós-Graduação em Engenharia em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec, Salvador, 89p.

TRIVEDI, D. C. In **Handbook of organic conductive molecules and polymers**, Nalwa, H.S. Ed; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, 1997; Vol. 2. p 505-572.

USIMINAS – Corrosão Atmosférica – Fascículo de Informação Técnica. 2a Edição. Belo Horizonte, jan./1981.

VERGES, G.R. **Estudo de desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas**. 2005, Dissertação (Mestrado em Engenharia) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 188p.

WALTER – Water Jet Tester, disponível em: < http://walter-cleaningsystems.de/en/productdetails.html?&category=wasserstrahltestgeraete&cat_id=1&product_id=16>, Outubro, 2017.

WESSLING, B., **Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results**, Materials and Corrosion, 47 (1996), 439- 445.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

XAVIER, M. A. K., **Revestimentos de polianilina e polianilina/melamina sobre aço inox 304: eletrossíntese em meio aquoso neutro e avaliação da proteção contra corrosão em meio NaCl 0,5 mol/L**, 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 73p.

ZHANG, A. Q.; CUI, C. Q.; LEE, J. Y., LOH, F. C. **Interactions Between Polyaniline and Silver Cations**. Journal of the Electrochemical Society, 142 (1995) 1097-1104.